

THESE

En vue de l'obtention du : DOCTORAT

Structure de recherche : Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique

Discipline : Chimie

Spécialité : Electrochimie et Chimie Analytique

Présentée et soutenue le : 20/07/2019 par :

Mohamed Réda ARHOUTANE

Le titre de la thèse

Dégradation/minéralisation des antibiotiques (pyrazinamide et gentamicine) en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancé « Electro-Fenton » et suivi de leur biodégradabilité

JURY

KACIMI Mohammed	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Président
CHAKIR Achraf	PES, Faculté des Sciences et Techniques Mohammadia, Université Hssane II, Casablanca	Rapporteur, Examineur
EL HOURCH Abderrahim	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur, Examineur
GUESSOUS Aicha	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Examineur
EL KACEMI Kacem	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse
KAICHOUH Ghizlane	PESA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Invitée

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Au début, je remercie DIEU de m'avoir donné la force qui m'a permis de réaliser cette thèse et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes sérieuses et aimables qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été effectués principalement au laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique de la Faculté des Sciences à l'Université Mohammed V / Rabat, ainsi qu'au niveau des laboratoires de la direction des médicaments et de la pharmacie, du CNRST, du CNESTEN et de l'ONEE sous la direction de Monsieur Kacem El Kacemi qui jouit d'une expertise et d'une haute compétence en matière de recherche et d'encadrement couronnées par des relations humaines exceptionnelles.

Je le remercie d'avoir accepté de diriger, avec ténacité, cette recherche et de m'avoir fait profiter, de son aide inestimable, de sa compétence avérée, de sa grande expérience et de ses conseils les plus précieux, et ce malgré ses diverses occupations.

*Je remercie Monsieur Mohammed Kacimi, Professeur à la faculté des sciences de Rabat, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse.
J'exprime aussi toute ma reconnaissance et toute ma gratitude à :*

Je remercie Mme Achraf Chakir, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammadia, rapporteur de la thèse.

Je remercie M. Abderrahim El Hourch, Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, rapporteur de la thèse.

Je remercie Mme Aicha Guessous, Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, examinateur.

Je remercie Mme Ghizlane Kaichouh, professeur à l'Université Mohammed V, invitée à la soutenance de thèse.

Je tiens à présenter tous mes remerciements aux illustres professeurs, Messieurs Mohamed LFERDE et Mohammed HALIM, anciens Directeurs du Centre d'Etudes

Doctorales en Sciences et Technologies à la Faculté des Sciences de Rabat pour leur soutien précieux qu'ils ont manifesté, à mon égard, tout au long de mon cursus universitaire.

Je ne peux pas oublier l'aide particulière prodiguée par :

- Monsieur Miloud El Karbane, Professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Rabat, qui m'a assisté régulièrement à réaliser un certain nombre d'analyses.*
- Mme Hind Chakchak, responsable du laboratoire de la CLHP et de l'LC MS/MS au sein du CNRST pour son assistance précieuse à réaliser un certain nombre d'analyses chimiques.*
- Mademoiselle Muna Shueai Abdullah qui m'a accompagné tout au long de la réalisation de cette recherche.*
- Monsieur Ibrahim EL Kerss, cadre au niveau de l'ONEE, de m'avoir aidé à réaliser des analyses sur les prélèvements des échantillons des eaux usées et en cours de dépollution.*

Qu'ils trouvent tous, à travers cette recherche, l'expression de ma grande reconnaissance. Je leur dois également une profonde gratitude pour leurs conseils et leur aide pendant la réalisation des essais et des analyses aux laboratoires.

Je tiens, aussi, à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Hassan Aguentaou, Professeur à l'Université Ibn Tofail de Kenitra et Directeur de l'Unité mixte de recherche en nutrition et science alimentaire, de m'avoir facilité l'accès aux laboratoires de son établissement pour effectuer des analyses, au niveau du Centre National de l'Energie et des Sciences et Techniques de l'Energie Nucléaire, ainsi qu'au Docteur Mohamed El Mzibri responsable dudit laboratoire pour son assistance et son soutien précieux.

Enfin, un grand merci est adressé à tous les membres de ma famille : Mon père Abdesselam, ma mère Malika, mon frère Khalid et ma sœur Safae, pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements continus dans des moments difficiles, parfois désespérés qui m'ont permis d'achever ce travail dans de bonnes conditions.

Résumé

L'objectif principal de l'étude réalisée est la minéralisation de deux antibiotiques (pyrazinamide et gentamicine) dans l'eau afin d'éviter sa pollution des eaux par ces médicaments ainsi que leurs produits intermédiaires qui s'avèrent plus toxiques que les molécules mères. La méthode utilisée pour effectuer cette élimination des antibiotiques de l'eau est le procédé électro-Fenton couplé par la suite avec le procédé biologique.

Les résultats obtenus montrent que le couplage de ces deux procédés donne une efficacité édifiante dans la minéralisation des deux antibiotiques étudiés et qui méritent d'être adopté pour traiter les eaux contaminées.

Ainsi, Ce travail présente une étude sur la dégradation oxydative et la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine en milieu aqueux à $\text{pH} = 3$ et à la température ambiante ($\approx 19^\circ \text{C}$) par le procédé électro-Fenton, en utilisant du feutre de carbone comme cathode et du platine comme anode. La dégradation / minéralisation est évaluée par la demande chimique en oxygène en analysant l'intensité du courant appliqué et la concentration en catalyseur Fe^{2+} . L'objectif réside donc dans la détermination des valeurs optimales de ces paramètres. Certains produits intermédiaires stables ont été identifiés en utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance et la spectrométrie de masse en tandem pour la chromatographie en phase liquide, qui montrent la formation successive des composés organiques aromatiques / cycliques et des intermédiaires aliphatiques. La deuxième partie de ce travail correspond à l'étude de la biodégradabilité donnant le rapport : $\text{DBO}_5 / \text{DCO}$ lors de la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine par EF afin d'examiner la possibilité de combiner l'électro-Fenton avec un post-traitement biologique. Ceci pour aboutir à un traitement efficient des eaux contaminées par ces deux sortes d'antibiotiques avec moindre coût.

Mots-clefs : Traitement de l'eau, antibiotiques, procédé électro-Fenton, minéralisation, biodégradation

Abstract

The main objective of the study carried out during this thesis is the mineralization of two antibiotics (pyrazinamide and gentamicin) in water. This is to avoid pollution of the environment by these drugs and their intermediates which are generally more toxic than the starting molecules. The method used to perform this removal of antibiotics from water is the electro-Fenton process.

The results obtained show that this process coupled with the biological process deserve to be adopted to treat water contaminated by the two antibiotics.

Thus, this work presents a study on the oxidative degradation and mineralization of pyrazinamide and gentamicin in aqueous medium at pH = 3 and at room temperature ($\approx 19^\circ\text{C}$) by the electro-Fenton process, using carbon felt as cathode and platinum as anode. The degradation / mineralization is evaluated by the chemical oxygen demand by analyzing the intensity of the applied current and the concentration of Fe^{2+} catalyst. The objective therefore lies in determining the optimal values of these parameters. Some stable intermediates have been identified using high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry for liquid chromatography, which show the successive formation of aromatic / cyclic organic compounds and aliphatic intermediates. The second part of this work corresponds to the study of the biodegradability giving the ratio: $\text{BOD}_5 / \text{COD}$ during the mineralization of pyrazinamide and gentamicin by EF in order to examine the possibility of combining electro-Fenton with a post biological treatment. This leads to an efficient treatment of water contaminated by these two kinds of antibiotics with lower cost.

Key words : water treatment, antibiotics, electro-Fenton process, mineralization, biodegradation

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I : Étude bibliographique sur les antibiotiques et les procédés de traitement en milieu aqueux

I.1. Généralités	7
I.1.1 Définitions	7
I.1.2 Aperçu sur la découverte des antibiotiques.....	8
I.1.2.1 Les premières découvertes.....	8
I.1.2.2 Le passage à la synthèse chimique.....	9
I.1.2.3 La découverte des substances naturelles d'antibiotiques.....	9
I.1.2.4. Le passage à la production industrielle.....	10
I.1.2.5. Classification des antibiotiques.....	10
I.2 Consommation des antibiotiques.....	12
I.2.1 A l'échelle mondiale.....	12
I.2.2 En Europe.....	12
I.2.3. Aux Etats Unis d'Amérique.....	13
I.2.4 Au Maroc.....	13
I.3. Contamination des eaux par les antibiotiques.....	14
I.4. Procédés de traitement des eaux polluées par les micropolluants dont les résidus d'antibiotiques.....	16
I.4.1. Les procédés classiques.....	17
I.4.1.1 Le dégrillage.....	17
I.4.1.2 Le dessablage et le déshuilage-dégraissage.....	18
I.4.1.3 L'adsorption.....	18
I.4.1.4. La biodégradation.....	18

I.4.1.5 Procédé du traitement des eaux usées brutes dans une station d'épuration des eaux usées.....	18
I.4.2 Traitement des eaux polluées par les procédés d'oxydation avancés (POA).....	19
I.4.2.1 Oxydants souvent utilisés pour la dégradation des molécules organiques.....	20
I.4.2.2 Caractère réactionnel des radicaux hydroxyles.....	22
I.4.2.3 Déroulement des réactions et type d'action des radicaux •OH.....	22
I.4.2.4 Les différents types des POA.....	24
I.4.2.4.1. Processus d'ozonation.....	25
I.4.2.4.2 La peroxonation.....	27
I.4.2.4.3 Le procédé Fenton.....	27
I.4.2.4.4 Processus photochimiques.....	30
I.4.2.4.5 Le procédé électro-Fenton.....	35
I.5.3 IV.3. Procédé biologique.....	41
I.5.3.1 Traitement aérobie.....	41
I.5.3.2 Principe.....	41
I.5.3.3 Mécanisme de dégradation biologique des molécules aliphatiques.....	42
I.5.3.4 Fonctionnement.....	42
I.5.3.5. Description technique.....	42
I.5.4 Traitement électrochimique et biologique combiné.....	43
I.5.5 Eclaircissement sur la configuration du procédé de couplage entre la démarche électrochimique et biologique.....	44
I.5.6 Définition, détection dans l'eau et indication du pyrazinamide.....	45
I.5.6.1 Définition du pyrazinamide.....	45
I.5.6.2. Indication et détection dans l'eau du pyrazinamide.....	45
I.5.6.3 Définition de la gentamicine et sa détection dans l'eau.....	46
Chapitre II : Chapitre II : Techniques expérimentales : matériels et méthodes analytiques utilisés	
II.1 Produits chimiques.....	49
II.2 Dispositif expérimental.....	50
II.3 Demande chimique en oxygène (DCO).....	51

II.3.1 Définition.....	51
II.3.2 Protocole expérimental utilisé pour la détermination de DCO	52
II.4 L'efficacité du courant instantané (ECI).....	54
II.5 Demande biologique en oxygène (DBO).....	55
II.6 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	57
II.7 Instruments et conditions de la chromatographie liquide couplée à la masse (CLSM/SM).....	59

Chapitre III : Dégradation des antibiotiques pyrazinamide et gentamicine par le procédé électro-Fenton. Étude cinétique et mise en évidence des intermédiaires réactionnels

III.1 Etude de la dégradation du pyrazinamide	63
III.1.1 Effet de l'intensité de courant appliqué.....	64
III.1.1.1 Cinétique de dégradation.....	64
III.1.1.2 Détermination des constantes cinétiques apparentes k_{app}	65
III.1.1.3. Phénomène du courant appliqué.....	67
III.1.2 Effet de la concentration initiale en antibiotique.....	68
III.2 Etude de la dégradation de la gentamicine.....	69
III.2.1 Effet de l'intensité du courant appliqué.....	70
III.2.2 Effet de la concentration initiale en antibiotique.....	73
III.3 Etude par CLHP. Mise en évidence des intermédiaires réactionnels.....	74
III.3.1 Cas du pyrazinamide.....	74
III.3.2 Cas de la gentamicine.....	75

Chapitre IV : Minéralisation des antibiotiques pyrazinamide et gentamicine par le procédé électro-Fenton. Étude cinétique et identification des intermédiaires réactionnels

IV.1 Etude de la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine.....	79
IV.1.1 Effet de l'intensité du courant appliqué.....	80
IV.1.1.1 Cas du pyrazinamide.....	80
IV.1.1.2 Cas de la gentamicine.....	83
IV.1.2 Effet de la concentration du catalyseur Fe^{2+}	85
IV.1.2.1 Cas du pyrazinamide.....	85

IV.1.2.2 Cas de la gentamicine.....	86
IV.3. Effet de la concentration initiale en antibiotique.....	87
IV. Identification des intermédiaires réactionnels	91
IV.2 Cas du pyrazinamide.....	91
IV.2 Cas de la gentamicine.....	97
Chapitre V : Étude de l'évolution de la biodégradabilité du pyrazinamide et de la gentamicine au cours de leur traitement par le procédé électro-Fenton. Mise en évidence d'un post traitement biologique	
V.1 Suivi de la biodégradabilité au cours de traitement du pyrazinamide et la gentamicine par le procédé électro-Fenton.....	106
V.1.1 Cas du pyrazinamide.....	107
V.1.2 Cas de la gentamicine.....	110
V.2 Étude comparative.....	112
CONCLUSION GENERALE.....	118
Références.....	123

Articles publiés:

- 1) Removal of pyrazinamide and its by-products from water: Treatment by electro-Fenton process and feasibility of a biological post-treatment, 2019, Mediterranean Journal of Chemistry
- 2) Elimination of gatifloxacin from water: Treatment by electro-Fenton process and highlighting of a biological post-treatment, 2019, Mediterranean Journal of Chemistry
- 3) Degradation and mineralization of moxifloxacin antibiotic in aqueous medium by electro-Fenton process: Kinetic assessment and oxidation products, 2017, Cogent Chemistry

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures

Figure I.1 Processus montrant la contamination et de la résistance des bactéries aux antibiotiques	16
Figure I.2 Processus de traitement des eaux usées brutes dans une station d'épuration, et procédés responsables de la dégradation ou du piégeage des molécules organiques pour chaque étape.....	19
Figure I.3 Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton	37
Fig. I.4 Schéma montrant le processus de production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par le procédé EF.....	38
Figure I.5 Procédure de passage du procédé EF au traitement biologique	44
Figure II.1 Dispositif électrochimique utilisé dans le procédé électro-Fenton	51
Figure II.2 : DCO-mètre : appareillage pour mesure de la DCO comprenant (a) un bloc chauffant pour l'incubation des solutions et (b) un Spectrophotomètre DR / 125 (Hach Company, États-Unis) pour la mesure de la valeur de DCO	53
Figure II.3 L'appareil OxiDirect permettant de mesurer les valeurs de la DBO	57
Figure II.6 Appareillage du système de la CLHP	58
Figure III.1 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide. $[\text{Pyra}]_0=0.34$ mM, $V=200$ ml, $[\text{Fe}^{2+}]=0.1-0.8$ mM, $\text{pH}=3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.05$ M, $I=300$ mA.....	63
Figure III.2 Effet de l'intensité du courant appliqué sur la diminution de la concentration du pyrazinamide pendant le traitement électro-Fenton. $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,5 mM, $[\text{PZA}]_0$: 0,34 mM, $I = 60, 100, 300$ et 400 mA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$ M, $V = 200$ ml.....	64
Figure III.3 Evolution de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'électrolyse au cours du traitement EF du pyrazinamide. $[\text{PZA}]_0 = 0,34$ mM, $V = 200$ ml, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$ M, $I = 60, 100, 300$ mA et 400 mA.....	66
Figure III.4 Cinétique de dégradation du pyrazinamide en fonction de sa concentration initiale lors de son traitement par le procédé électro-Fenton, $V = 200$ ml; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$ M; $I = 300$ mA. Anode: Pt.....	68
Figure III.5 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine. $[\text{Genta}]_0 = 0.10$ mM, $V=200$ ml, $[\text{Fe}^{2+}]=0,10$ mM, $\text{pH}=3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,05$ M.....	69

Figure III.6 Cinétique de l'oxydation de la gentamicine lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. $[Genta]_0 = 0,10$ mM; $V = 200$ ml; $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0,05$ M; (a) $I = 60$ et 80 mA, (b) $I = 100$ et 300 mA.....	70
Figure III.7 Evolution de $\ln(C_0/C_t)$ correspondant à la Genta en fonction du temps d'électrolyse. $[Genta]_0 = 0,1$ mM, $V = 200$ ml, $[Fe^{3+}] = 0,1$ mM, $pH = 3$ $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $I = 60, 100, 300$ mA.....	72
Figure III.8 Cinétique de dégradation de la gentamicine en fonction de sa concentration initiale lors de son traitement par le procédé électro-Fenton. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM, $V = 200$ ml; $[Genta]_0 =$ (a) $0,10$, (b) $0,12$ et $0,14$ mM, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M; $I = 100$ mA.....	73
Figure III.9 Chromatogramme montrant l'évolution du pyrazinamide et de ses intermédiaires pendant les 20 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM, $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $I = 300$ mA, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $V = 200$ ml.....	74
Figure III.10 Chromatogramme montrant l'évolution de la gentamicine et de ses intermédiaires pendant les 40 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, $pH = 3$, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM, $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $I = 60$ mA, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $V = 200$ ml.....	76
Figure IV.1 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide. $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $V = 200$ ml, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M.....	80
Figure IV.2 Evolution de l'efficacité du courant instantanée (ECI) durant le traitement électro-fenton du pyrazinamide ($0,34$ mM).....	82
Figure IV.3 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine. $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $V = 200$ ml, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M.....	83
Figure IV.4 Evolution de l'efficacité du courant instantanée durant le traitement électro-fenton de la gentamicine ($0,10$ mM).....	84
Figure IV.5 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide. $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $V = 200$ ml, $[Fe^{2+}] = 0,1-0,8$ mM, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $I = 300$ mA....	85

Figure IV.6 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine. [Genta] ₀ =0,1 mM, V=200 ml, [Fe ²⁺]=0,1-0,5 mM, pH=3, [Na ₂ SO ₄]=0,05 M, I=100 mA.....	86
Figure IV.7 Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton du pyrazinamide. [PZA] ₀ =0,22, 0,3, 0,41 mM;V=200 ml; [Fe ²⁺]=0,5 mM; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M; I = 300 mA..	87
Figure IV.8 Changement de l'efficacité du courant instantané le long du processus électro-Fenton à différentes concentrations initiales du pyrazinamide.....	88
Figure IV.9 Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton de la gentamicine. [Genta] ₀ =0,1, 0,12 et 0,14 mM; V = 200 ml; [Fe ²⁺] = 0,1 mM;pH = 3; [Na ₂ SO ₄]=0,05 M; I=100 mA	89
Figure IV.10 Changement de l'efficacité du courant instantané le long du processus électro-Fenton à différentes concentrations initiales de la gentamicine.....	90
Figure IV.11 Chromatogrammes montrant l'évolution du pyrazinamide et de ses intermédiaires pendant les 20 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, [Fe ²⁺] = 0,5 mM, [PZA] ₀ = 0,34 mM, I = 300 mA, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, V = 200 ml.....	92
Figure IV.12 (a, b, c, d) Spectres de masse des produits intermédiaires générés lors de l'oxydation du PZA par procédé EF pendant 1 h. [Fe ²⁺] = 0,5 mM, I= 300 mA, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, pH 3.....	94
Figure IV.13 Diagramme global de la dégradation / minéralisation du pyrazinamide en milieu aqueux par le procédé de l'EF dans les conditions optimales (300 mA et [Fe ²⁺] = 0.5 mM).....	97
Figure IV.14 Chromatogramme montrant l'évolution de la gentamicine et de ses intermédiaires pendant les 40 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton[Fe ²⁺] = 0,1mM, [Genta] ₀ = 0,1 mM, I = 60 mA, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, V = 200 ml.....	98
Figure IV.15 (a, b, c, d) Spectres de masse des produits intermédiaires générés lors de l'oxydation de la Genta par procédé EF pendant 1 h. [Fe ²⁺] = 0,1 mM, I = 100 mA, [Na ₂ SO ₄] = 0.05 M, pH 3.....	100
Figure IV.16 Diagramme global de la dégradation / minéralisation de la gentamicine en milieu aqueux par le procédé de l'EF dans les conditions optimales (I = 100 mA et [Fe ²⁺] = 0.1 mM).....	103
Figure V.1 évaluation de la biodégradabilité (rapport DBO ₅ /DCO) et évolution de la minéralisation du pyrazinamide (0,34 mM) pendant le traitement par EF à I = 300 mA et [Fe ²⁺] = 0,5 mM.....	108
Figure V.2 évaluation de la biodégradabilité (DBO ₅ /DCO) et évolution de la minéralisation(DCO) de la gentamicine pendant le traitement par EF à I = 100 mA et [Fe ²⁺] = 0,10 mM.....	111

Figure V.3 Comparaison entre la biodégradabilité de la gentamicine et la biodégradabilité du pyrazinamide (PZA, COD (—●—), BOD₅ / COD (—●—)), (Genta, COD (—●—), DBO₅ / COD (—●—)). Paramètres de fonctionnement optimaux pour PZA : [PZA]₀ = 0,34 mM, I = 300 mA et [Fe²⁺]⁺ = 0,50 mM et pour la Genta : [Genta]₀ = 0,10 mM, I = 100 mA et [Fe²⁺] = 0,10 mM. 128

Liste des tableaux

Tableau I.1 Potentiels standard de réduction de quelques oxydants servants dans les solutions aqueuses	21
Tableau I.2 Orientation de la réaction d'hydroxylation lors de la substitution électrophile sur les aromatiques	24
Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés.....	49
Tableau II.2 Réactifs chimiques utilisés dans ce travail.....	50
Tableau III.1 Constantes des vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du pyrazinamide	67
Tableau III.2 Constantes des vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de la gentamicine	72
Tableau IV.1 Pourcentage de DCO éliminée (taux de minéralisation) en fonction de l'intensité du courant imposé.....	81
Tableau IV.2 Pourcentage de DCO éliminée (taux de minéralisation) en fonction de l'intensité du courant imposé.....	84
Tableau IV.3 Les produits intermédiaires identifiés par CL-SM/SM (et en accord avec les données de la littérature) durant la dégradation du pyrazinamide par électro-Fenton.....	95
Tableau IV.4 Les sous-produits identifiés par CL-SM / SM (et en accord avec les données de la littérature) lors de la minéralisation de la gentamicine par procédé électro-fenton.....	101
Tableau V.1 Résultats de l'étude de la minéralisation et la biodégradabilité du pyrazinamide. Traitement par le procédé EF. $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $I = 300$ mA et $[Fe^{2+}] = 0,50$ mM.....	108
Tableau V.2 Résultats de l'étude de la minéralisation et la biodégradabilité de la gentamicine. Traitement par le procédé EF. $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $I = 100$ mA et $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM.....	111
Tableau V.3 Dégradation/minéralisation et biodégradabilité au cours du traitement EF du pyrazinamide (PZA) dans les conditions expérimentales optimales : $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,50$ mM et $I = 300$ mA.	113
Tableau V.4 Dégradation/minéralisation et biodégradabilité au cours du traitement EF de la gentamicine dans les conditions expérimentales optimales : $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM et $I = 100$ mA.	114

Liste des abréviations

EF : électro-Fenton

Pt : platine

POA : procédé d'oxydation avancée

POAE : procédé d'oxydation avancée électrochimique

PZA : pyrazinamide

Genta : gentamicine

ARN : Acide ribonucléique, molécule biologique synthétisant les protéines

ADN : Acide désoxyribonucléique, molécule protéique supportant d'informations génétiques héréditaires

ATC : Anatomie thérapeutique chimie, classement des médicaments selon l'OMS

DDD : « Defined daly dose » (définition de la dose journalière)

DCI : Dénomination commune internationale (définition de la molécule du médicament et non du nom commercial)

DD : Développement durable

ATB : Antibiotique

OMS : organisation mondiale de la santé

ATC et DDD : unité de mesure recommandée par l'OMS sur l'utilisation des médicaments

DBO : demande biologique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

HPLC : chromatographie liquide haute performance

LC MS/MS : chromatographie liquide couplée à la masse

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'humanité est confrontée actuellement à un environnement qui est en train de se dégrader dont il constitue un vrai challenge pour les êtres vivants en vue de le conserver et le sauvegarder.

Par ailleurs, on peut définir l'environnement comme étant un ensemble de composants naturels de notre planète Terre, englobant notamment : l'eau, l'air, l'atmosphère, les roches, les végétaux, les animaux, l'Homme, l'ensemble des phénomènes et interactions qui s'y déploient, c'est-à-dire tout ce qui entoure l'Homme et ses activités.

A travers ces composantes de l'environnement, l'eau constitue la source principale la plus utilisée pour satisfaire les besoins hydriques de l'être humain tant agricoles, industriels que domestiques....

Ces différentes utilisations génèrent une grande diversité de produits chimiques organiques et inorganiques qui se déversent ensuite dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer.

Souvent les substances chimiques organiques contenues dans les eaux usées sont difficilement et/ou non biodégradables (produits organiques persistants (POPs)) et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. Ces substances peuvent inclure les colorants, les pesticides ... et les produits médicamenteux tels que les antibiotiques qui sont fortement consommés ces dernières années aussi bien par l'homme que par l'animal. Ces produits médicaments ainsi que leurs métabolites ont été détectés dans les eaux naturelles et mettent donc en péril le système écologique dont l'être humain. En effet, ils sont fortement toxiques et peuvent causer donc des maladies graves telles que la perturbation de l'immunité, la résistance aux antibiotiques, le cancer,...etc. C'est ainsi que la dépollution des eaux contaminées par ces produits organiques persistants (POPs) constitue un vrai défi.

Comme il est connu, les stations de traitement des eaux usées incluent une étape de traitement par voie biologique pour éliminer les polluants organiques. Cependant, ce traitement biologique par les microorganismes reste inefficace pour l'élimination des POPs qui sont des produits organiques très toxiques et difficilement et/ou non biodégradables.

En conséquence, au cours de la dernière décennie, plusieurs chercheurs scientifiques ont opté pour un nouveau groupe de procédés basés sur l'oxydation avancée appelée : procédés d'oxydation avancée (POA). Ces techniques ont démontré un potentiel important pour traiter les eaux polluées par les produits organiques persistants tels que les antibiotiques comme le pyrazinamide (noté PZA) et la gentamicine (noté Genta) étudiés dans ce travail.

Les POA reposent sur la génération in situ des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui présentent un pouvoir oxydant beaucoup plus élevé que les oxydants classiques comme l'ozone (O_3), l'eau oxygénée (H_2O_2), le chlore (Cl_2), ou l'ion hypochlorite (ClO_2^-).

Ces radicaux sont capables de dégrader les composés organiques et organométalliques récalcitrants soit partiellement en sous-produits, soit entièrement en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (minéralisation complète de la matière organique polluante).

Il existe différents types de POA, à savoir: les méthodes d'oxydation chimique en phase homogène [1], l'ozonation [2], le processus photochimique [3], la photocatalyse [4], les processus électrochimiques directs et indirects [5], la technique hybride (procédé sono-électro-Fenton) [6], etc.

D'ailleurs, il est à signaler que plusieurs études ont montré l'efficacité du procédé électrochimique d'oxydation avancée (EF) dans la dégradation/minéralisation d'une variété de substances organiques persistantes incluant colorants, pesticides, produits médicamenteux et antibiotiques [7-18].

Dans ce travail, nous avons fait appel à ce procédé EF pour étudier la dégradation/minéralisation du pyrazinamide (PZA) et la gentamicine (Genta) afin de définir les conditions expérimentales optimales permettant d'éliminer ces deux micropolluants biorécalcitrants de l'eau.

Il y a lieu de signaler que nous avons choisi d'étudier ces deux antibiotiques car ils sont des contaminants potentiels de l'eau. En effet, ils sont détectables dans les eaux naturelles du fait qu'ils sont largement solubles dans l'eau. D'une manière générale la contamination des eaux par les produits médicamenteux et les antibiotiques augmente d'une année à l'autre à cause de l'augmentation de la consommation mondiale des médicaments et antibiotiques vétérinaires et humains.

Par ailleurs, il est connu que le procédé électrochimique d'oxydation avancée (EF) est très efficace pour dégrader totalement (jusqu'à la minéralisation complète en CO_2 et H_2O) les molécules aromatiques récalcitrantes (non biodégradables). Il est démontré aussi qu'au cours de la dégradation, ces molécules aromatiques se transforment en molécules aliphatiques, intermédiaires organiques à courtes chaînes carbonées qui elles sont dégradables voir minéralisables par voie biologique à l'aide de microorganismes. Ceci nous a amené, à examiner la possibilité de combiner les procédés électrochimiques d'oxydation avancée et les procédés

biologiques afin de développer et optimiser un procédé de traitement globale permettant d'éliminer de l'eau les résidus des deux antibiotiques (PZA et Genta) à moindre coût.

A cet égard, nous avons tout d'abord examiné l'effet de différents paramètres expérimentaux (tels que le courant appliqué, la concentration en catalyseur utilisé (ici le fer ajouté en solution sous forme Fe^{2+}) et enfin la concentration initiale en antibiotique étudié) sur l'efficacité de traitement par procédé EF. Nous avons par la suite évalué la biodégradabilité de la molécule de départ (ici PZA ou Genta) et de ses sous-produits formés en solution au cours de traitement par EF.

Les objectifs recherchés dans ce travail sont de :

- Montrer l'efficacité du procédé électrochimique d'oxydation avancée (EF) à traiter les eaux contaminées par des résidus de produits antibiotiques tels que le pyrazinamide et la gentamicine.
- Etudier l'évolution de la biodégradabilité au cours de ce traitement EF afin de mettre en évidence la possibilité d'un post traitement biologique dans le but de développer et optimiser, par la suite, un procédé hybride combinant le procédé EF comme prétraitement à un procédé biologique comme post traitement permettant un traitement à moindre coût.

Ainsi, cette étude s'organise principalement autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les antibiotiques et leurs effets sur l'environnement, les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits récalcitrants tout en mettant l'accent sur les procédés d'oxydation avancée (POA) et les procédés biologiques.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail. Les techniques expérimentales comprennent un réacteur électrochimique pour le traitement des solutions d'antibiotiques étudiés, un DCO-mètre pour le suivi de la charge organique au cours du traitement, un spectrophotomètre de chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour le suivi de la concentration d'antibiotique au cours de sa dégradation, un spectrophotomètre de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL- SM/SM) pour l'identification des sous-produits formés au cours de la dégradation/minéralisation d'antibiotique et enfin un DBO-mètre pour l'évaluation de la biodégradabilité de ces sous-produits.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique de la dégradation des deux antibiotiques (pyrazinamide et gentamicine) en milieu aqueux par le procédé électro-Fenton et à la mise en

évidence des intermédiaires réactionnels ainsi formés suite à cette dégradation de la molécule de départ.

Le quatrième chapitre montre d'une part, les résultats expérimentaux de l'étude cinétique de la minéralisation de ces deux antibiotiques et d'autre part, l'identification des différents sous-produits stables susceptibles de se former au cours de cette minéralisation.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux concernant l'évaluation de la biodégradabilité au cours du traitement par procédé EF des deux antibiotiques étudiés, afin de déterminer les conditions expérimentales optimales pour le passage du traitement électro-Fenton au traitement biologique.

Chapitre I

Étude bibliographique sur les antibiotiques et les procédés de traitement en milieu aqueux

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer une étude bibliographique détaillée sur les antibiotiques, notamment en ce qui concerne leur définition, leur mode d'action, leur découverte, leur classification, leur degré de consommation. Ce chapitre décrira aussi les procédés d'élimination de ces antibiotiques représentés par des molécules mères et leurs intermédiaires plus toxiques dans les milieux aquatiques, ainsi que leur faiblesse devant les bactéries qui peuvent acquérir une anti-bio-résistance. En plus, ce chapitre abordera la pollution de l'eau par ces antibiotiques et leur élimination par les méthodes de traitement classiques et par les procédés d'oxydation avancés.

I.1 Généralités

I.1.1 Définition

Littéralement, l'antibiotique veut dire : « contre la vie » [19]. Ils constituent des agents chimiques qui sont expulsés par des micro-organismes afin de tuer des bactéries concurrents ou de restreindre leur croissance en bloquant le processus vital. Au contraire de la plupart des médicaments courants qui sont sensés corriger l'un ou l'autre processus de maladie, les antibiotiques visent à perturber les fonctions vitales des micro-organismes supposés nocifs chez le patient. Les antibiotiques ne guérissent donc pas les infections mais stoppent la croissance des bactéries sensibles afin que l'hôte ait le temps d'organiser sa propre défense et d'éliminer les bactéries.

D'une manière simplifiée, un antibiotique signifie, dans le domaine médical, « *Une substance chimique et organique d'origine naturelle ou synthétique inhibant ou tuant les bactéries pathogènes à faible concentration et possédant une toxicité sélective* » [20]. Par toxicité sélective, on entend que celle-ci est spécifique des bactéries et que la molécule antibiotique n'affecte pas l'hôte infecté, au moins aux doses utilisées pour le traitement.

Plus généralement, pour les microbiologistes et les chimistes, un antibiotique est une substance antibactérienne [20]. En conséquence, Les **antibiotiques** sont encore définis comme étant :

« Des substances chimiques qui ont pour effet de détruire les bactéries de façon ciblée qualifiés de "**bactéricides**" ou d'empêcher leur multiplication qui sont qualifiés de "**bactériostatique**".

On peut, encore, définir les antibiotiques, d'une manière extensive et générale, comme étant :

« Tout composé chimique, élaboré par un organisme vivant ou produit par synthèse, à coefficient chimio thérapeutique élevé dont l'activité thérapeutique se manifeste à très faible dose, d'une manière spécifique, par l'inhibition de certains processus vitaux, à l'égard des virus, des micro-organismes ou même de certaines cellules des êtres pluricellulaires » [21].

Les scientifiques ont répertorié plus de dix mille molécules antibiotiques mais, seulement, ce n'est qu'une centaine d'entre elles qui sont utilisées en médecine humaine et animale.

Par ailleurs, Il existe différents types d'antibiotiques. Certains ne sont efficaces que contre un certain nombre de bactéries. On les appelle communément des antibiotiques à **spectre étroit** comme le pyrazinamide. La prescription d'antibiotiques dépend obligatoirement, dans ce cas, de la nécessité d'établir un antibiogramme.

D'autres antibiotiques ont une action plus large et sont actifs sur plusieurs bactéries. Ce sont les antibiotiques à **large spectre** (Ex. la gentamicine). On les utilise si on ne connaît pas précisément le germe pathogène en question ou s'il y a plusieurs pathogènes en jeu et qui sont à l'origine de l'infection.

I.1.2 Aperçu sur la découverte des antibiotiques

I.1.2.1 Les premières découvertes

Contrairement à une idée communément admise, les antibiotiques ne sont pas découverts par Alexander Fleming [22]. La découverte fortuite de la pénicilline s'inscrit dans un ensemble de travaux scientifiques intenses, réalisés au cours du XXe siècle, visant à combattre les maladies infectieuses. A ce niveau on peut avancer que, d'anciennes préparations de pâtes moisis destinées à soigner les plaies infectées étaient pratiquées en Chine et en Grèce. Au XIXe siècle, plusieurs scientifiques tels que Pasteur, Joubert, Vuillemin avaient déjà remarqué que certains micro-organismes étaient capables d'en inhiber d'autres ou de combattre certaines maladies. Mais c'est à partir des années 1900, où la vaccination a fait son début de développement, que les scientifiques s'attaquaient au problème majeur de lutte contre les

maladies infectieuses. A cette époque, la syphilis, la tuberculose et la typhoïde faisaient des ravages dans l'humanité, sans que l'on dispose de traitements efficaces. La microbiologie, la médecine et la chimie organique font d'immenses progrès, ce qui permet d'enchaîner les découvertes scientifiques en la matière.

I.1.2.2 Le passage à la synthèse chimique

Jusqu'à la fin du XIXe siècle, le traitement de la syphilis reposait, seulement, sur les sels de mercure et l'iodure de potassium. C'est ainsi que Paul Ehrlich, un médecin allemand qui travaillait alors sur les sels d'arsenic, a mis au point en 1910 une molécule efficace et mieux tolérée appelée, « le Salvarsan », qui devient ensuite le traitement antisyphilitique de référence jusqu'à l'avènement de la pénicilline.

Par la suite, le Docteur Ehrlich s'intéressait également aux propriétés anti-infectieuses de certains colorants. Ses recherches ont été suivies, en Allemagne, par le bactériologiste Gerhard Domagk. Il a démontré en 1935 l'efficacité antibactérienne du « Prontosil » qui constitue le premier sulfamide, ayant des propriétés antibiotiques [23]. Dans le même contexte, plusieurs milliers de molécules sont ensuite développées grâce aux travaux du chimiste et pharmacologue français Ernest Fourneau à l'Institut Pasteur. Il est à rappeler que les sulfamides se positionnaient en priorité sur l'antibiothérapie jusqu'à l'année 1940.

I.1.2.3 La découverte des substances naturelles d'antibiotiques

La première découverte des substances naturelles d'antibiotiques revient au biologiste français René Dubos qui réalisait ses recherches aux États-Unis en découvrant en 1930 une première substance produite par des bactéries vivant dans le sol, capable d'inhiber le pneumocoque, une bactérie responsable d'infections respiratoires [24]. En 1939, il isole la « gramicidine », comme première substance naturelle (antibiotique naturel) capable d'inhiber l'ensemble des bactéries Gram positif. Néanmoins, c'est le bactériologiste britannique Alexander Fleming qui lui revient la découverte des antibiotiques. En rentrant de ses vacances, en 1927, il observe qu'une colonie de champignons (*Penicilliumnotatum*) s'est développée par hasard dans une culture de staphylocoques dont elle a bloqué la croissance. Mais il n'arrivait pas à extraire la substance responsable de cette évolution.

Ce n'est qu'en 1940 que le pharmacologue Howard Florey et le biochimiste Ernst Boris Chain ont saisi l'intérêt de cette découverte de Fleming et réussissent à isoler la substance

responsable, la pénicilline, en très petite quantité (environ cent milligrammes) [25]. Leurs recherches ont démontré une efficacité remarquable sur le pneumocoque chez la souris. Les premiers essais sur l'homme étaient concluants, mais les médecins ne disposaient que de petites quantités de ce nouveau médicament pour le généraliser sur un plus grand nombre de population.

I.1.2.4 Le passage à la production industrielle

Howard Florey trouvant des difficultés à faire des recherches pour une production suffisante en Angleterre qui se trouvait en guerre s'installe alors aux États-Unis où il arrive à isoler une nouvelle levure *Penicillium chrysogenum*, qui produit deux cent fois plus de pénicilline que la levure de Fleming.

C'est ainsi que la production industrielle a été confiée à plusieurs grands laboratoires pharmaceutiques dont les Laboratoires Pfizer qui arrivaient à résoudre la difficulté d'une production en grande quantité, grâce à leur expérience dans le domaine de fermentation en cuves, acquise dans la production d'acide citrique. La pénicilline devient alors un médicament essentiel en cette période de guerre, pour soigner les milliers de soldats blessés. Elle fait son entrée massive en Europe à la faveur du débarquement en Normandie, et devient l'antibiotique majeur, rapidement suivie par d'autres antibiotiques découverts après la guerre (tels la terramycine, le chloramphénicol, etc.).

A titre de rappel, les travaux de Fleming, Florey et Chain sur la pénicilline ont reçu le prix Nobel de médecine en 1945. C'est ainsi que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime que, globalement, les antibiotiques ont accru la durée de vie dans les pays occidentaux de plus de dix ans.

I.1.2.5 Classification des antibiotiques

Les grandes familles d'antibiotiques sont classées en se basant sur :

- leur spectre d'activité : activité limitée ou large (à spectre étroit ou à large spectre)
- leur mode d'action : bactéricide ou bactériostatique
- leur voie d'utilisation

Par conséquent, la classification la plus reconnue est la suivante :

a) Les beta-lactamines

Elles sont représentées par des molécules dotées d'un noyau de base (cycle beta-lactame) qui est la partie active de la molécule. Ces antibiotiques agissent en bloquant la synthèse des peptides avec une action bactéricide. D'autre part, les beta-lactamines sont les antibiotiques les plus utilisés à l'heure actuelle.

A titre d'exemple on peut citer dans ce groupe de beta-lactamines : les pénicillines avec l'ampicilline, la pénicilline G, l'amoxicilline ; et les céphalosporines...

b) Les aminosides ou aminoglycosides

Ils sont des molécules constituées de sucres et qui agissent au niveau de l'ARN. Ils sont la plupart du temps utilisés avec d'autres antibiotiques, comme par exemple les beta-lactamines lors d'infections nosocomiales sévères. On y trouve notamment la streptomycine, **la gentamicine...**

c) Les cyclines ou les tétracyclines

Ces antibiotiques ont l'avantage d'être capables de pénétrer les cellules bactériennes et ont donc pour cible les parasites intracellulaires. Ces molécules ont une action bactériostatique, ce qui entraîne un risque de récurrence. Les cyclines comportent notamment la doxycycline et la tétracycline.

d) Les glycopeptides

Ils représentent des molécules relativement toxiques dont l'usage est très restreint et ne sont utilisés qu'en second recours lorsque le premier traitement antibiotique se révèle être un échec. Le glycopeptide agit en bloquant l'assemblage d'éléments précurseurs de la paroi cellulaire tels : la vancomycine, la teicoplanine et la telavancine.

e) Les macrolides

Ils possèdent la caractéristique d'être capables de diffuser à l'intérieur des tissus, voire à l'intérieur des cellules et ciblent principalement les germes intracellulaires. Ils sont utilisés en cas d'infection pulmonaires atypiques, d'infections à streptocoques, staphylocoques ou entérocoques, mais leur usage est cependant limité à cause de l'existence des contre-

indications et d'effets secondaires nombreux. On citera par exemple l'azitromycine et l'erhthromycine.

f) Les quinolones et les fluroquinolones

Ces antibiotiques sont des bactéricides qui ont la spécificité d'être capables d'agir sur l'ADN de la bactérie, en empêchant sa synthèse. Depuis 1962, année de la première synthèse de la molécule, de nombreux dérivés ont été mis au point pour traiter des infections génitales, urinaires, gastro-intestinale...Mais présentant des effets secondaires, tels les vertiges sévères et les réactions photosensibles comme les molécules : l'ofloxacine, la peflacine...

Une fois abordé cette brève classification, il y a lieu de s'interroger sur le degré de consommation de ces antibiotiques qui sont à l'origine de la contamination des milieux aquatiques et qui deviennent plus toxiques que les molécules mères et qui constituent un réel danger pour l'environnement et l'humanité.

I.2 Consommation des antibiotiques

I.2.1 A l'échelle mondiale

Des études ont révélé que les pays les plus industrialisés avec le niveau de vie le plus élevé qui consomment le plus de médicaments [26]. Ainsi, 80 % de cette consommation mondiale des médicaments vétérinaires et humains, qui constitue donc une source de contamination, concernent l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la moitié des antibiotiques produits dans le monde sont destinés aux animaux [27].

Les données suivantes relatives à cette consommation sont focalisées sur les antibiotiques, du fait que ces derniers constituent le point névralgique de notre recherche.

I.2.2 En Europe

En 1997, 48 % du total des ventes européennes d'antibiotiques est destiné à un usage vétérinaire.

En conséquence, Ces antibiotiques sont utilisés soit en élevage comme médicaments vétérinaires, à des fins curatives ou préventives, soit à des fins de croissance du bétail.

Au point de vue quantitatif relativement à la France et entre 2015 et 2016, la consommation en ville a ainsi augmenté de 1,3 %, passant au-dessus de 30 Doses Définies Journalières pour 1000 habitants et par jour (30,3 contre 29,9 en 2015). Ce qui place la France très au-dessus de la moyenne européenne (21,9 DDJ/1000H/J).

Par ailleurs, entre 2012-2013 et 2017-2018, il y a eu 3,7 millions d'ordonnances d'antibiotiques en moins délivrées par les pharmacies en Angleterre, selon le nouveau rapport anglais (ESPAUR).

I.2.3 Aux États Unis d'Amérique

Aux États-Unis, 80 % des antibiotiques vendus sont destinés aux animaux (2 % pour les animaux domestiques, 98 % pour l'élevage).

En effet, Un rapport du Food and Drug Administration (FDA) estime que les animaux d'élevage y consomment 13000 tonnes d'antibiotiques par an. Cette surconsommation favorise le développement des bactéries résistantes, qui peuvent se retrouver dans nos assiettes en cas de cuisson insuffisante. Des chercheurs ont par ailleurs montré que les antibiotiques ne sont pas seulement présents dans la viande, mais aussi dans les céréales ou les légumes cultivés sur des sols fertilisés avec du fumier de bétail.

I.2.3 Au Maroc

Tout d'abord, notons que ATC signifie Anatomie thérapeutique chimie, classement des médicaments selon l'OMS et DDD veut dire « Defined daily dose » (définition de la dose journalière)

Au Maroc comme à l'échelle mondiale, l'usage rationnel des antibiotiques constitue une préoccupation majeure pour la santé publique. Les antibiotiques sont les médicaments les plus consommés, cette consommation est due à la fréquence des maladies infectieuses devenues de plus en plus récurrentes. Nous nous sommes référés à la revue d'épidémiologie et de santé publique publiée en 2015 qui a effectué une étude rétrospective, descriptive de la consommation des antibiotiques par les malades. Cette étude a été élaborée au Maroc pendant une période allant de 2003 à 2012. En utilisant la méthode basée sur le système ATC/DDD, les données en volumes extraites de la base des données IMS ont été converties en DDD/1000habitants/jour en sachant que :

Les résultats de l'étude susmentionnée ont montré que la consommation des antibiotiques au Maroc a augmenté de 9,68 DDD/1000 Habitant/jour en 2003 à 13,85 DDD/1000 Habitant/jour en 2012 [27].

La dernière décennie, la consommation des antibiotiques est prédominée par la classe des pénicillines à large spectre qui est passée de 4,99 DDD/1000Habitant/jour en 2003 soit 51,5 % de la consommation globale, à 8,17 DDD/1000Habitant/jour en 2012, soit 59 % ; suivie par la classe des tétracyclines avec 1,15 DDD/1000Habitant/jour en 2003, soit 11,9 %, et la classe des macrolides avec 1,61 DDD/1000Habitant/jour en 2012, soit 11,6 %.

Par conséquent, le marché des antibiotiques marocain a connu l'introduction de 4 DCI durant toute cette période. La DCI signifie Dénomination commune internationale (définition de la molécule du médicament et non du nom commercial)

Compte tenu de ces résultats, il est clair que la consommation des antibiotiques au Maroc a connu une augmentation considérable. Or, le développement des résistances bactériennes, ainsi que le faible nombre des nouvelles molécules et le recours accru à certaines classes d'antibiotiques, appelle une attention et un suivi particuliers de cette classe de médicaments [28].

Après ce rappel sur les antibiotiques (définition, classification, consommation...), il est important de faire un focus sur la contamination des eaux par les antibiotiques et sur le procédé de traitement des résidus d'antibiotiques dans le milieu aquatique qui constitue une source de développement et de décomposition de ces molécules.

I.3 Contamination des eaux par les antibiotiques

L'utilisation généralisée des produits pharmaceutiques (obtenus avec ou sans ordonnance) a conduit à une élimination presque ininterrompue de ces produits et de leurs métabolites dans les eaux usées. Par ailleurs, les produits pharmaceutiques peuvent atteindre les sources d'eau par les effluents d'installations de production mal contrôlées, en particulier celles qui sont associées à la fabrication de médicaments génériques.

Grâce à une meilleure sensibilité des méthodes analytiques permettant de mesurer de très faibles concentrations, un certain nombre d'études ont pu trouver des traces de produits

pharmaceutiques dans les eaux usées, dans différentes sources d'eau et parfois même dans l'eau potable.

Dans les pays développés, une nouvelle forme de pollution de l'eau a été constatée. Depuis quelques années, des études réalisées par des chercheurs scientifiques européens et nord-américains ont mis l'accent sur la présence dans l'eau de traces d'antibiotiques. Une étude menée par U.S. Geological Survey et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 États a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses et antibiotiques dans 80 % des échantillons. Les analyses effectuées sur des fleuves allemands ou français donnent des résultats similaires [29].

Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses et d'antibiotiques contenues dans les urines et aussi des médicaments jetés par les particuliers, ainsi que des eaux usées hospitalier, des usines pharmaceutiques [30]. Les exploitations d'élevage constituent également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments est à la hausse dans les pays développés depuis quelques décennies, ainsi la pollution s'accroît en proportion et fait craindre que certains seuils critiques soient atteints. Néanmoins ce fléau n'est pas pris en compte dans la gestion de l'eau. A ce propos, la plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances [31].

En conséquence, les antibiotiques sont détectables dans l'eau en sachant qu'une tranche de ce type de médicament est soluble dans l'eau, y compris le pyrazinamide et la gentamicine qui font l'objet de notre étude.

A ce stade, on distingue deux types de sources d'émission des résidus d'antibiotiques à savoir :

- les sources d'**émissions diffuses** : qui intéressent les populations humaines et animales en général
- les sources d'**émissions ponctuelles** : qui sont à l'origine d'émissions plus concentrées mais limitées sur le plan géographique

Le schéma suivant illustre le devenir des antibiotiques suite à ces émissions:

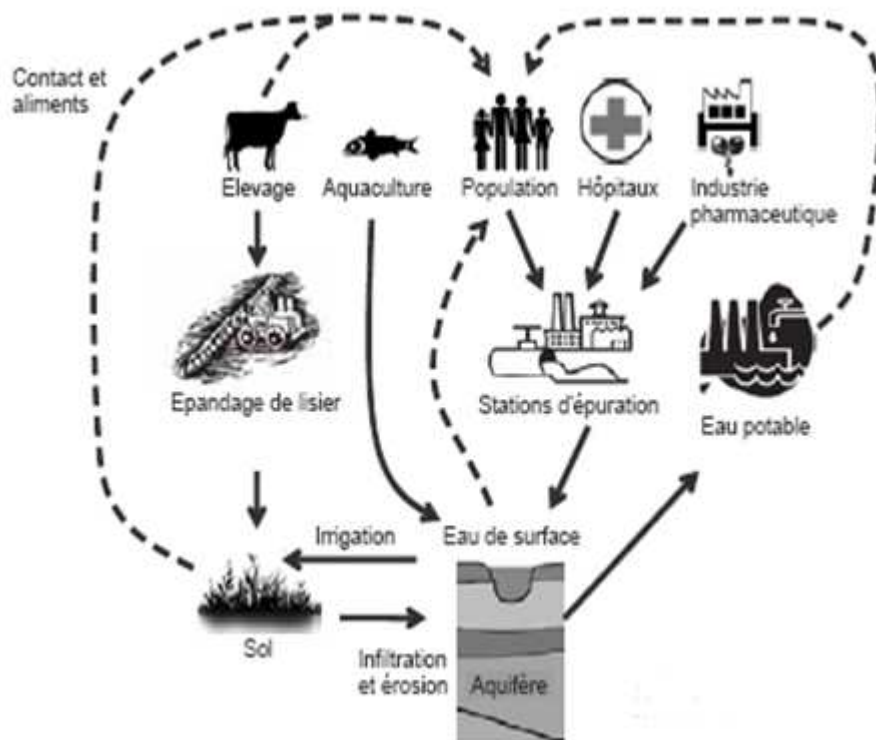


Figure I.1 Processus montrant la contamination et de la résistance des bactéries aux antibiotiques [32]

Effectivement, cette figure montre les sources de pollution par les antibiotiques à savoir : les hôpitaux, les locaux domestiques, l'aquaculture, l'élevage ... etc. Ainsi, elle montre aussi là où il faut intervenir afin d'éliminer ces substances dangereuses envers l'environnement, nous citons à cette égard les stations d'épuration.

I.4 Procédés de traitement des eaux polluées par les micropolluants dont les résidus d'antibiotiques

On entend par traitement des eaux usées l'ensemble des procédés installés pour dépolluer l'eau usée avant le rejet dans l'environnement ou sa réutilisation.

Ces traitements sont réalisés d'une manière collective dans une station d'épuration ou de manière individuelle. La plupart des procédés fonctionnent selon les mêmes processus de base, toutefois, des différences plus ou moins importantes peuvent exister.

On dénombre à ce niveau deux principaux procédés de traitement des eaux usées à savoir :

- Les procédés classiques
- Les procédés d'oxydation avancée

Il y a lieu de préciser que les procédés classiques restent efficaces en matière de dépollution des eaux usées, mais ils n'arrivent à éliminer que partiellement les résidus d'antibiotiques. C'est ainsi que lesdits procédés sont abordés dans cette recherche qu'à titre indicatif. Ce sont les procédés d'oxydation avancée qui restent les plus efficaces pour l'élimination de ces résidus d'antibiotiques [33].

I.4.1 Les procédés classiques

A ce niveau, il a été montré que l'élimination des antibiotiques des eaux usées dépend de plusieurs facteurs/paramètres, notamment :

- l'indice d'acidité (pH)
- la température,
- la biodégradation,
- temps de rétention solide qui est lié à la durée moyenne des boues activées dans le système [34].

En conséquence, les mesures adoptées en la matière pour traiter ces eaux usées dans les stations d'épurations se résument principalement dans les étapes suivantes :

- **Le dégrillage**
- **Le dessablage**
- **Le dégraissage**
- **L'adsorption**
- **La biodégradation**

I.4.1.1 Le dégrillage

C'est un processus destiné à éliminer les matières plus ou moins volumineuses et les déchets de toutes sortes dans un système d'épuration des eaux usées domestiques, agricoles ou

industrielles, afin de permettre leur extraction puis leur stockage en benne et leur évacuation vers une voie de traitement.

I.4.1.2 Le dessablage et le déshuilage-dégraissage

Ces deux systèmes consistent à faire passer l'eau polluée dans des bassins où la réduction de la vitesse d'écoulement fait déposer les sables et flotter les graisses. L'injection des microbulles d'air permet d'accélérer la flottation des graisses. Les sables sont ainsi récupérés par pompage alors que les graisses sont raclées en surface.

I.4.1.3 L'adsorption

Elle consiste en la mise en contact des eaux usées avec un adsorbant (exemple : le charbon actif) doté d'une grande superficie, soit en leur ajoutant une dose d'adsorbant soit en les faisant passer dans un récipient rempli d'adsorbant. Ce qui entraîne l'agglutination des composants à la surface du dit adsorbant [35].

I.4.1.4 La biodégradation

Par ce procédé les composants des eaux usées sont dégradées ou transformées par des micro-organismes. Il y a lieu de souligner que les stations d'épuration des eaux usées (STEPS) actuelles qui possèdent déjà une étape de traitement biologique ne parviennent pas à éliminer suffisamment les micropolluants. Ainsi, les procédés biologiques n'arrivent pas à éliminer totalement les micropolluants organiques, ce qui nécessite leur combinaison avec d'autres procédés (exemple : ozonation) pour assurer une élimination supplémentaire de ces substances [27].

I.4.1.5 Procédé du traitement des eaux usées brutes dans une station d'épuration des eaux usées

En addition de ce qui précède, le traitement des micropolluants dont les antibiotiques suit le processus suivant :

En amont de l'opération de traitement et avant son entrée dans une station d'épuration, une molécule pourra être hydrolysée (exemple : β -lactamines), non associée (exemple : fluoroquinolones) ou associée à des matières organiques (macrolides, tétracyclines) dans les rejets contaminés (voir Fig. I. 2 ci-dessous). Au cours de l'étape du traitement primaire,

quelques molécules seront capturées dans les boues lors de l'étape de la clarification (exemple : acide méfénamique $C_{15}H_{15}NO_2$). Au cours du processus, certaines molécules pourront subir une dégradation (exemple : metoprolol $C_{15}H_{25}NO_3$). Au cours de l'étape de l'ozonation, il a été constaté qu'il y a production des métabolites pouvant être plus toxiques que les substances de départ (exemple : oxytétracycline $C_{22}H_{24}N_2O_9$). Aussi, procéder par le traitement aux ultraviolets induit à une dégradation photolytique des matières organiques. Selon les STEP, le traitement tertiaire n'est pas toujours effectué [33].

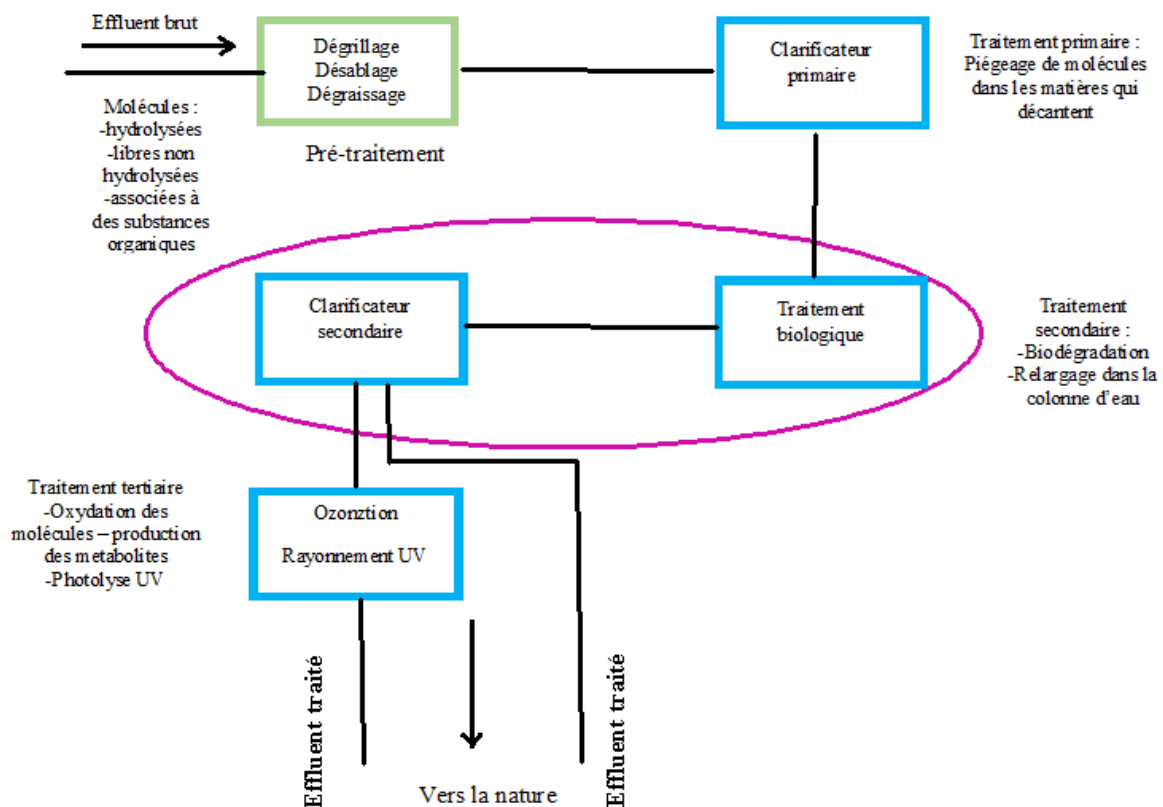


Figure I.2 Processus de traitement des eaux usées brutes dans une station d'épuration, et procédés responsables de la dégradation ou du piégeage des molécules organiques pour chaque étape.

I.4.2 Traitement des eaux polluées par les procédés d'oxydation avancés (POA)

Les POA ont été développés dans le but de créer des méthodes de traitement rapides, relativement moins coûteuses et plus adaptées à l'élimination des produits organiques en vue de les éliminer dans les milieux aqueux. Ces procédés de traitement utilisent des éléments chimiques radicalaires très réactifs en particulier les radicaux hydroxyles $\cdot OH$.

L'utilisation de ce type de techniques pour traiter les eaux par les substances organiques a l'avantage d'acquérir la non sélectivité vis-à-vis de ces substances ainsi que d'avoir une cinétique rapide grâce à la vitesse élevée de l'intervention des radicaux hydroxyles.

Il est à signaler qu'il existe d'autres radicaux libres destinés à la dégradation des matières organiques ($\cdot\text{HO}_2$ et leur base conjuguée $\cdot\text{O}_2$), mais toujours est-il que les radicaux hydroxyles sont largement plus fort, au point de vue pouvoir oxydant, que $\cdot\text{HO}_2$ et $\cdot\text{O}_2$.

A cet égard, H_4RnO_6 , XeF et OF_2 , qui sont classés parmi les oxydants forts, ne sont pas utilisés suite à leur nocivité, à leur extrême réactivité et à leur propension à former des matières cancérigènes.

Les oxydants $\cdot\text{OH}$, O_2 , O_3 et H_2O_2 , ne portant ni halogène ni métal et qui sont basés uniquement sur l'oxygène, sont bénéfiques pour le traitement des eaux polluées.

Les cinq caractéristiques suivantes spécifiques aux radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ les donnent un avantage en comparaison avec les autres oxydants les plus forts [36] :

- ✓ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ✓ Ne pas être toxique ;
- ✓ Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- ✓ Être le plus rentable possible ;
- ✓ Être relativement simple à manipuler

I.4.2.1 oxydants souvent utilisés pour la dégradation des molécules organiques

Le tableau suivant cite les potentiels de réduction des oxydants souvent utilisés en solution aqueuse. Ainsi, ces données éclaircissent que $\cdot\text{OH}$ est l'élément le plus puissant au point de vue pouvoir oxydant.

Tableau I.1 Potentiels standard de réduction de quelques oxydants servants dans les solutions aqueuses [37]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2,80*
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2\cdot$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
O_2	1,23

*En milieu acide et pour la réaction : $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Type des procédés d'oxydation avancée :

Il existe cinq types de POA qui sont des processus basés sur :

- ✓ L'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- ✓ La réaction de Fenton (i.e., $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- ✓ La photolyse du H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- ✓ L'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton)
- ✓ L'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV)

De nombreux paramètres influencent sur le rendement de ces processus, à savoir l'intensité de la lumière UV, la température, le pH de la solution, la concentration en oxydant ... etc.

Le rendement de l'oxydation peut être réduit à cause de la consommation des radicaux hydroxyles.

Il est primordial d'établir les différences fondamentales entre ces processus, car ils influencent les coûts et le rendement d'élimination des matières organiques. Ceci même si la plus part des variables et des réactions relatives aux POA sont similaires.

A cet égard, nous allons consacrer la partie suivantes aux procédés photochimiques homogènes, électrogènes et électrochimiques en se focalisant sur les procédés Fenton et électro-Fenton.

I.4.2.2 Caractère réactionnel des radicaux hydroxyles

Les éléments chimiques $\cdot\text{OH}$ sont parmi les plus puissants oxydants à côté des radicaux oxygénés dont le potentiel est ($E^\circ=2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C en milieu acide). Toujours dans un même milieu acide, les matières organiques sont attaquées électrophylement par les dits radicaux. Le coefficient d'extinction molaire de ces derniers est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm et l'absorption maximale est à 225 nm [36].

Ces radicaux sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans une solution aqueuse alcaline forte, les $\cdot\text{OH}$ existent sous leurs formes conjuguées, les radicaux anions $\cdot\text{O}^-$ (réaction I-1) réagissent, par attaque nucléophile, d'une cadence plus lente.



D'après Bossman et al., 1998 [39] et suite aux réaction citées dans la partie suivante, les radicaux hydroxyles sont destinés à entrer en réaction avec les composés organiques, minéraux et organométalliques.

I.4.2.3 Déroulement des réactions et type d'action des radicaux $\cdot\text{OH}$

Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ constituent les plus importants éléments réactionnels responsables de l'oxydation des substances organiques au cours du traitement par les POA.

Les trois mécanismes d'action possibles concernant l'intervention des radicaux $\cdot\text{OH}$ se présentent comme suit [40] :

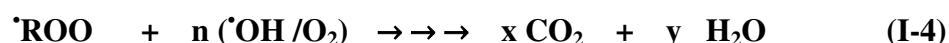
✓ *Déshydrogénation* : enlèvement ou arrachement de l'atome hydrogène

Les $\cdot\text{OH}$ peuvent oxyder les substances organiques par arrachement des atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, dans la mesure où des sites radicalaires sont formés.

Par la suite, une attaque des dits sites par l'oxygène est constatée. C'est ainsi qu'une rupture homolytique d'une liaison C-H est établie comme suit :



Le radical $\cdot\text{R}$ ainsi créé entre en réaction par la suite avec l'oxygène moléculaire pour engendrer le radical peroxyde $\cdot\text{ROO}$, donnant naissance à une séquence de réaction d'oxydation minéralisant ainsi les substances organiques se représentent comme suit :



✓ *Hydroxylation* : addition électrophile des liaisons non saturées

Une attaque s'effectue sur les régions de forte densité électronique par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, dans la mesure où ces derniers, s'additionnent sur les liaisons insaturées des alcynes, des alcènes et des éléments aromatiques :



Le tableau I.2 relatif à l'orientation de la réaction d'hydroxylation lors de la substitution électrophile sur les aromatiques nous permet de prédire le site et/ou les sites d'hydroxylation possibles pour les éléments aromatiques. Ceci est effectué par l'utilisation des règles de la substitution électrophile aromatique.

Tableau I.2 Orientation de la réaction d'hydroxylation lors de la substitution électrophile sur les aromatiques [41]

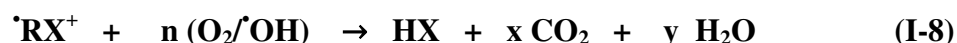
Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<p>Activants modérés et forts: -NH₂, -NHR, -NR₂, -NHCOR, -OH, -OR</p>	<p>Désactivants forts: -NO₂, CF₃, -NR₃⁺, -COOH, -COOR, -COR, -SO₃H, -CN</p>
<p>Activants faibles: Alkyles, phényles</p>	<p>Désactivants faibles: F-, Cl-, Br-, I-</p>

✓ *Transfert d'électrons ou oxydo-réduction*

Ce processus chimique conduit à l'ionisation de l'élément chimique (oxydation). Il n'a intérêt que lorsque la séparation d'hydrogène et l'ajout électrophile sont inhibés par un encombrement stérique ou par de multiples remplacements d'allogène.

Ces interactions réactionnelles engendrent des radicaux organiques, qui par ajout de dioxygène donneront des radicaux peroxydes, impliquant en retour des réactions en chaîne d'oxydation pour minéraliser la molécule mère [40].

Les deux réactions suivantes explicitent ce comportement chimique :



I.4.2.4 Les différents types des POA

Il existe différents processus d'oxydation par les POA notamment :

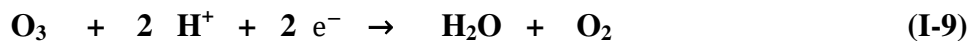
- L'ozonation

- La peroxonation
- Fenton
- Photochimiques
- Electro-Fenton

I.4.2.4.1 Processus d'ozonation

L'ozonation est un procédé qui permet d'éliminer un grand nombre de substances des eaux usées urbaines et de diminuer nettement la toxicité des eaux usées contaminées. Une ozonation s'intègre en général bien dans une station d'épuration existante. L'ozone est un oxydant puissant, qui s'attaque à certaines doubles liaisons et à certains groupes fonctionnels dans les molécules.

La structure moléculaire de l'ozone est un triangle isocèle avec un angle de $(127 \pm 3)^\circ$, des côtés de même longueur, $0,126 \pm 0,002$ nm et une base large de $0,224$ nm [42]. Le potentiel redox de l'ozone est $2,07$ V/ESH (à 25 °C), ce qui donne à l'ozone une grande puissance d'oxydation. La réaction du couple d'oxydo-réduction de la dite molécule se présente comme suit [27] :



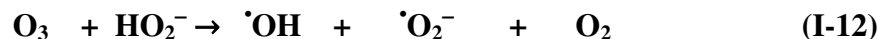
A cet égard, la molécule O_3 peut oxyder de nombreuses substances organiques. Ainsi, elle est utilisée pour le traitement des eaux polluées. Cependant, sa faible solubilité dans l'eau et en particuliers ces critères explosifs impose à l'utilisateur de faire générer l'ozone sur site, juste avant sa manipulation. La formation de cette molécule s'effectue selon la réaction suivante [40] :



Le caractère endothermique de cette réaction impose l'utilisation de l'énergie. Cette dernière doit être soit photochimique, soit électrique en raison de l'instabilité de l'ozone aux températures élevées. La méthode la plus pratique est celle utilisant l'électricité.

L'ozone est relativement instable dans l'eau et se décompose assez rapidement. En conséquence, à 20 °C, le temps de demi-vie de O_3 dans l'eau est d'environ 20 à 30 min, en

solution basique. Il en résulte, de ce fait, une accélération de cette décomposition. Ainsi, l'ozone se décompose suivant les réactions suivantes :



✓ Si le pH de la solution ≤ 8 :



Par la suite :



✓ Si le pH de la solution ≥ 8 :



Cette réaction est suivie par :



Durant l'étape d'initiation, il y a eu une création d'espèces radicalaires et particulièrement le radical hydroxyle, destinés ensuite, suivant les réactions de propagation, à l'accélération de la décomposition de l'ozone. Hoigné et Bader, 1976 [43], ont indiqués que ces radicaux peuvent également entrer en réaction avec les éléments chimiques organiques et/ou inorganiques existants dans la solution. D'après les mêmes chercheurs, l'oxydation des substances organiques par ozonation peut être effectuée selon les deux démarches suivantes [40] :

Démarche 1 : Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous dans le milieu réactionnel.

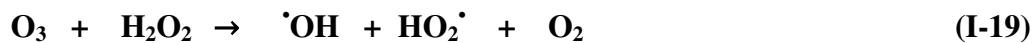
Démarche 2 : Il s'agit des réactions I-17 et I-18, c'est-à-dire une oxydation indirect effectuée par OH^- , crée au cours de la décomposition de l'ozone moléculaire. A ce propos, les réactions

directes sont lentes de façon relative (en comptant par minutes) et hautement sélectives, tandis que les réactions indirectes sont extrêmement rapides et non sélectives. Les produits intermédiaires créés seront, sans doute, différents soit pour les molécules produits directement ou indirectement. Une oxydation plus relevée est généralement constatée par les mécanismes radicalaires, à cause de la grande puissance oxydative des $\cdot\text{OH}$.

En plus, il faut connaître que l'efficacité varie d'une substance à l'autre pour la méthode étudiée. A cet égard, le taux de minéralisation est d'environ 30 %, pour certains antibiotiques, pendant plusieurs heures comme durée d'expérience.

I.4.2.4.2 La peroxonation

D'après Duguet et al., 1989 [40,44], il y a formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ à partir de l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. La réaction suivante en fait description :



L'efficacité de cette méthode est plus relevée en comparaison avec celle de l'ozonation suite à la création des radicaux hydroxyles, mais toujours est il que son efficacité est restreinte par la vitesse de réaction entre les réactifs de départ. Les mêmes critères de l'ozonation influencent aussi sur ce mécanisme, nous citons à ce propos, le type de substance polluante, la faible solubilité de l'ozone et les réactions parasites consommant les radicaux $\cdot\text{OH}$ [40].

I.4.2.4.3 Le procédé Fenton

Vers la fin des années 1960, l'application du procédé Fenton a commencé d'être utilisé comme processus d'oxydation à destination de détruire les éléments organiques polluants, même si le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du XIX^{ème} siècle. Le mécanisme de Fenton se base sur un simple mélange de deux produits chimiques, à savoir le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux.

La production de radicaux hydroxyles dans la solution réactionnelle et les réactions radicalaires en chaîne sont représentées dans la réaction principale suivante :

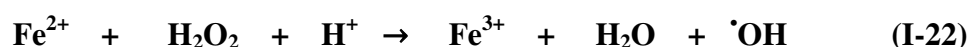


Le fer ferrique produit peut par la suite entrer en réaction avec le peroxyde d'hydrogène pour produire le fer ferreux. Ceci s'effectue selon la réaction suivante :



Cette deuxième réaction est, du point de vue cinétique, se déroule moins vite que la première. Le niveau limitant est la création initiale d'un complexe hydroperoxyde du Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu très acide, tandis qu'en milieu acide dilué on note qu'il y aura une tendance à l'hydrolyse du Fe^{3+} .

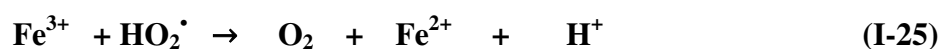
En solution aqueuse très acide, la réaction de Fenton est la suivante :



Dans leur recherche sur la décomposition du H_2O_2 par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont remarqué qu'en présence d'un excès du peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferrique, H_2O_2 se décomposait en créant de plus en plus d'oxygène moléculaire que de Fe^{3+} généré. A titre d'explication, ils ont proposé le cycle Haber-weiss qui suggère deux réactions intermédiaires qui participent à laisser la réaction en chaîne en solution acide maintenue [38] :



Quelques années plus tard, la première réaction du cycle Harber-Weiss a été appuyée dans les mécanismes dont un excès de H_2O_2 est présent par rapport au Fe^{3+} . Néanmoins, pour la seconde réaction, il a été démontré qu'elle est lente pour être rentable et capable de laisser la réaction en chaîne maintenue. Effectivement, il a été démontré que la réaction de H_2O_2 avec $\bullet\text{HO}_2$ ou $\bullet\text{O}^-$ n'était pas rapide pour être rentable concernant la production de $\bullet\text{OH}$. A ce propos, des résultats issus des recherches de Bielsky et al. (1985) [45] appuient ceci. D'où la nécessité de faire appel à une autre réaction pour donner un éclaircissement sur la génération de O_2 remarqué au cours des essais expérimentaux. En effet, la réduction de $\bullet\text{HO}_2$ par Fe^{3+} a été suggérée comme producteur de O_2 en solution aqueuse très acide [40] :



D'autre part, dans le mécanisme de Fenton ils existent plusieurs réactions qui interviennent tels que les réactions de catalyse (régénération de Fe^{2+}), d'inhibition et de propagation.

Plusieurs facteurs affectent le rendement du réactif de Fenton. Beaucoup de chercheurs scientifiques commencent à étudier ces dits facteurs, dont les primordiaux sont : la concentration en Fe^{2+} , la concentration en H_2O_2 , le pH de la solution, la température et la concentration initiale en polluants organiques [46-48].

Facteurs affectant le rendement de la technique Fenton :

✓ **Effet de la concentration en Fe^{2+}**

Plusieurs recherches ont montré qu'une concentration élevée en catalyseur Fe^{2+} ne mène pas à une minéralisation adéquate. De ce fait, suite à l'étude de Oturan et al., 1999 [49, 40], la dite concentration élevée conduit à une diminution du rendement du procédé suite à la réalisation de la réaction entre $\cdot\text{OH}$ et Fe^{2+} , qui est considérée comme réaction parasite :



✓ **Effet de la concentration en H_2O_2**

La relation $r = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur qui a une importance particulière dans la mesure où il détermine le rendement du procédé de minéralisation des éléments organiques. A cet égard, une recherche scientifique d'Edelahi, 2004 [50], a montré que l'ascendance du taux d'abattement reste liée à une élévation de la concentration du catalyseur et celle du rapport r. Mais toujours est-il qu'un excès de réactions peut engendrer un comportement de facteur limitant parce que Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent constituer des pièges pour $\cdot\text{OH}$ (réactions I-26 et I-27) et par conséquent induire une minimisation de la dégradation des substances organiques par inhibition.



✓ **Influence de la température**

Si le degré de la température prend des valeurs plus élevées ou plus basses il retentit négativement sur l'efficacité. La température optimale se situe dans la fourchette 20-30°C.

✓ **Influence du pH**

D'après Gallard et al., 1998 [51] et Pignatello et Sun, 1995 [52, 40], la valeur optimale du pH de la réaction de Fenton varie dans la plage de 2,5 à 3,5. Effectivement, trois réactions vont diminuer le rendement de la dite réaction au cas où la valeur du pH est inférieur à 2,5, ceci a été expliqué comme suit :

- a- D'après Sanz et al., 1999 [53], inhibition de la vitesse de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} .
- b- Selon la réaction I-27 [40], augmentation du rôle du piègeur des radicaux du H_2O_2
- c- D'après Gallard et al., 1999 [51], création des complexes ferreux $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ avec H_2O_2 .

En plus, Les ions ferriques précipitent en tant qu'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), pour des valeurs de pH supérieur à 4. La haute stabilité de ce précipité rend la réduction de Fe^{2+} très lente et rend aussi la régénération de Fe^{2+} , en étant un initiateur de création des radicaux hydroxyles, comme étape qui est cinétiquement limitative du processus.

Les défauts du mécanisme Fenton

Le système Fenton présente un certain nombre de défauts :

- ✓ Une utilisation de quantités élevées de réactifs pour oxyder certains types de substances organiques
- ✓ Une production de boues de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- ✓ Une lenteur remarquable de régénération du catalyseur Fe^{2+} ce qui impose son ajout de façon continue lors de déroulement de l'expérience.

Un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au fer ferrique et un pH de 3 sont primordiales pour le procédé en question soit optimisé. Depuis plusieurs années beaucoup de recherches scientifiques s'intéressent à pallier à ces défauts par le couplage de la réaction concernée aux autres méthodes, à savoir, la photochimie (photo-Fenton) et l'électrochimie (électro-Fenton) dans le but de traiter efficacement la pollution organiques des solutions aqueuses dans la mesure où il y aura lieu une optimisation de la génération des $\cdot\text{OH}$.

I.4.2.4.5 Processus photochimiques

A l'aide de plusieurs processus photochimiques nécessitant une irradiation par les rayonnements solaires et une source artificielle de rayonnement, une dégradation des micropolluants reste possible. Mais toujours est-il que la plupart de ces procédés ont besoin d'une longue durée de traitement accompagnée d'une importante quantité d'énergie qui conduit rarement à une dégradation complète des matières polluantes. Une nette amélioration de l'efficacité de la dégradation par les procédés d'oxydation avancés photochimiques peut être réalisée en s'appuyant sur la méthode de photocatayse homogène et hétérogène. Cette dernière emploie des semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , ... etc pour la catalyse, par

contre, les procédés homogènes (photolyse de H₂O₂, photo-Fenton, ...) se déroulent en milieu homogène.

a) Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

Le couplage de l'ozonation avec le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène permettent d'avoir une meilleure décomposition de l'ozone en comparaison avec les deux procédés qui suivent et ainsi induire plus de radicaux où les radicaux hydroxyles en font part. Plusieurs voies de création des $\cdot\text{OH}$ s'enchevêtrent sous l'égide de ce procédé. De ce fait, ce dernier offre de plus larges applications envisageables. En particulier, il peut être établi pour traiter les eaux usées troubles, colorées ou de pH variables. Cependant, à l'instar des autres procédés mettant en œuvre l'ozone, ses qualités positives sont fortement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans le milieu aqueux. En plus, on constate un coût élevé de ce procédé et pour des cas bien définis son application reste restreinte.

b) Photolyse du peroxyde d'hydrogène

Cette photolyse (mécanisme UV/H₂O₂) est importante parce qu'elle est peu coûteuse comme le montrent plusieurs applications de ce procédé à l'échelle macroscopique. Effectivement et d'après Miller et al., 1988 [54], le coût relevé induit par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût induit par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. Il y aura une génération des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ créés par photon absorbé, suite à des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$) qui induisent la décomposition de H₂O₂ :

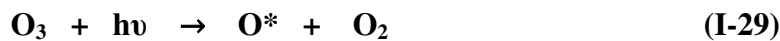


Cette rapide création des radicaux hydroxyles permet une initiation des systèmes radicalaires. Dans ce genre de mécanisme, la part du lion de la voie de dégradation des polluants organiques est alors l'oxydation par ces dits radicaux. En conséquence, le travail dans des conditions permettant une photolyse rentable de H₂O₂ paraît important. Mais toujours est-il qu'il se produit une diminution de l'efficacité du procédé en question puisque celui-ci est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène.

Les traitements s'appuyant sur la dite photolyse ont un rendement très limité concernant la réhabilitation de matrices solides, les sols contaminés en fait exemple. Effectivement, il n'y a pas de possibilité de pénétration des rayonnements UV à l'intérieur de la matrice et par conséquent les réactions d'oxydation possibles sont limitées.

c) Photolyse de l'ozone

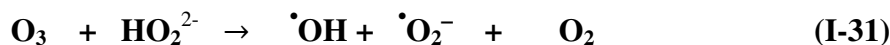
La combinaison entre le rayonnement UV et l'ozonation est un processus utilisé depuis les années 1970. A cet égard, on dispose de deux étapes pour que ce procédé soit mis en œuvre. En premier lieu, il y a photolyse de O₃ causée par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour offrir un atome d'oxygène à l'état excité :



Ainsi, ce dernier va entrer en réaction avec une molécule de H₂O, en milieu aqueux, pour donner H₂O₂. A noter qu'à l'état gazeux, on obtient directement [•]OH suite à la réaction entre H₂O et O* :



Puis, une génération de [•]OH peut être réalisée par photolyse de H₂O₂ comme il a été cité précédemment ou par décomposition de l'ozone :

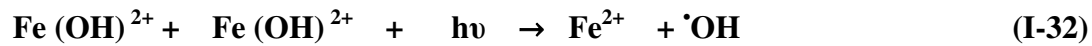


Il existe une grande différence entre O₃ et H₂O₂ du point de vue coefficient d'absorption, puisque ce coefficient d'O₃ reste largement supérieur à celui de H₂O₂. A ce propos, quand on utilise une source UV à une pression de mercure moindre émettant à 254 nm, la photolyse d'O₃ ne possède pas les mêmes limitations que H₂O₂. Le rendement de cette démarche dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'ondes [55]. Actuellement, ce processus apparaît être le plus souvent utilisé pour dégrader une large gamme de composés en solution aqueuse et particulièrement pour l'élimination des bactéries, des virus et des substances organiques réfractaires et toxiques.

d) Photo-Fenton (photocatalyse homogène)

Le processus photo-Fenton s'articule sur la réaction entre Fe²⁺ (catalyseur) et H₂O₂ (agent oxydant) accompagnée par l'irradiation UV/visible pour le traitement des eaux polluées.

L'irradiation UV/visible augmente clairement la vitesse de formation de $\cdot\text{OH}$ par, premièrement, la catalyse de réaction de Fenton et deuxièmement, par la photolyse du Fe^{3+} (réaction I-32) ainsi que de H_2O_2 (réaction I-28), néanmoins, la participation de cette dernière réaction au procédé photo-Fenton peut être considérée minime dans la mesure où il y a peu de radiations absorbées par H_2O_2 .



Le rendement du procédé photo-Fenton est lié étroitement et primordialement à des concentrations en Fe^{3+} et H_2O_2 et de la puissance de la lumière.

Suite à cette remarque, on peut comprendre que le taux de dégradation reste important lorsque la quantité de $\cdot\text{OH}$ augmente au cas où il y aura un accroissement de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 . Cependant, on obtient une diminution du rendement de la méthode lorsque les concentrations de ces réactifs sont élevées qui sont dues à l'augmentation de la vitesse des réactions parasites suivantes : I-26 et I-27. D'où il faut se référer au rapport

$$r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}].$$

Le taux de dégradation est relativement relevé jusqu'à ce que le peroxyde d'hydrogène ait complètement réagi et il est amorti lorsque la quantité de H_2O_2 est épuisée.

En conséquence, les points positifs de la méthode photo-Fenton se révèlent comme suit :

- ✓ Une génération in situ de Fe^{2+} qui mène à catalyser la réaction de Fenton
- ✓ Les ions Fe^{2+} permettent de minimiser la réduction de $\cdot\text{OH}$ puisque ces ions ferreux sont introduits dans la solution aqueuse en quantité catalytique et reproduit dans le milieu aqueux concerné.
- ✓ Une production supplémentaire des radicaux hydroxyles par la photo-réduction des ions Fe^{3+}

Mais cette méthode présente des points négatifs qui sont :

- la génération continue d'énergie externe en utilisant une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en considération.

- l'utilisation en quantité importante du peroxyde d'hydrogène.

- La production des photo-produits parfois difficilement identifiables.

La majorité des processus de photolyse dépendent des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$) ou des faibles coefficients d'absorption (H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$).

En conséquence, les procédés en question nécessitent un traitement de longue durée. La parfaite dégradation des substances organiques est rarement obtenue et les sous-produits de dégradation non déterminés.

e) Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

Depuis quelques années plusieurs études se sont focalisées sur l'oxydation avec la méthode en question. Le procédé TiO_2/UV en fait preuve. A signaler que les semi-conducteurs ont été appliqués plusieurs fois à ce propos. La structure électronique de ces derniers est reconnue par une bande de conduction complètement vide et une bande de valence entièrement remplie. Avec l'influence d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieur ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e_{CB}^-), laissant un trou dans la bande de valence (noté h_{VB}^+) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des polluants organiques à dégrader à l'instar de la photolyse homogène. D'après Herrman, 1999 [56], pour le TiO_2 , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400$ nm. Il se produira par la suite une recombinaison ou plutôt un piège des entités formées ou une réaction à la surface du catalyseur, soit avec un réducteur (donneur d'électron) soit avec un oxydant (accepteur d'électron). Par conséquent, il y a une formation de $\cdot OH$ à la surface du catalyseur par oxydation de H_2O adsorbée (réaction I-34), des groupements titanols de surface ou des ions hydroxydes. Il y aura aussi une formation des radicaux superoxydes et perhydroxydes par les réactions entre O_2 adsorbée et les électrons. En effet, les principales réactions se présentent de la façon suivante:





Il s'en suit plusieurs réactions chimiques conduisant à une dégradation des polluants organiques.

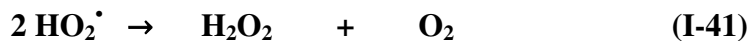
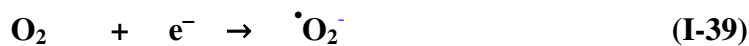
I.4.2.4.6 Le procédé électro-Fenton

La méthode électro-Fenton se caractérise par la production in situ du réactif de Fenton induisant ainsi la génération des radicaux hydroxyles, chose que les autres POA ne possèdent pas. On parle, par conséquent, de la réaction de Fenton assistée par l'électrochimie.

Le but principal de ce processus consiste à la production catalytique des radicaux hydroxyles en introduisant l'oxygène, en tant qu'un seul réactif, qui est dissous pour donner H₂O₂. Le catalyseur (Fe²⁺) est piégé dans le cycle d'oxydo-réduction et suite à sa faible concentration on n'observe pas de précipité d'hydroxyde ferrique.

A la cathode, les ions Fe²⁺ sont électro générés par réduction des ions Fe³⁺ initialement mis dans le milieu réactionnel en quantité catalytique. Le dioxygène dissous est réduit en ions superoxyde (réaction I-39) qui réagit rapidement avec les ions H⁺ en milieu acide pour donner les radicaux hydroperoxydes (réaction I-40).

Ces derniers sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène (réaction I-41). La réduction simultanée de l'oxygène et du fer a un potentiel de travail de -0,5 V/ECS (= -0,255 ENH).



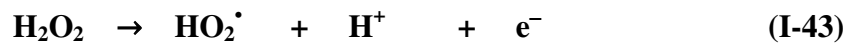
L'anode, qui est sous forme de feuille en platine, favorise l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (réaction I-42) qui sera exploité au niveau de la cathode pour donner le peroxyde d'hydrogène. Il faut tenir compte que ce processus est entièrement contrôlé par électrochimie.



Le procédé électro-Fenton propose ce qui suit :

L'ensemble de réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques (réactions I-38 – 42), constituent une ossature d'un cycle catalytique dont la schématisation est représentée sur la figure I-3. Ce dit cycle est considéré comme un atout primordial du procédé électro-Fenton car il nous donne le privilège de s'affranchir à l'ajout du peroxyde d'hydrogène et de contrôler plus précisément l'oxydation des contaminants.

Par ailleurs, les quantités de sels de fer arrivent à se réduire d'une manière drastique dans la mesure où le catalyseur fer ferreux est régénéré à la cathode de façon continue. Par conséquent, les contaminants toxiques organiques sont alors détruits par $\cdot\text{OH}$ mais aussi par les radicaux $\cdot\text{HO}_2$ issus de l'oxydation de H_2O_2 au niveau de l'anode (réaction I-43).



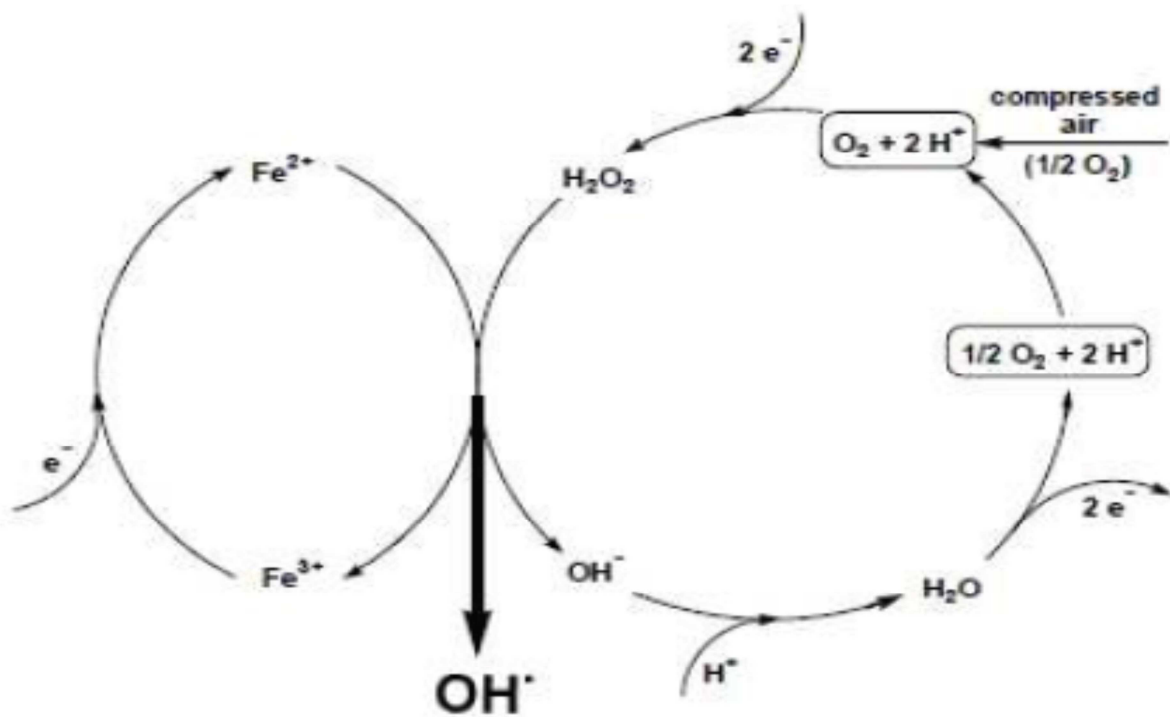
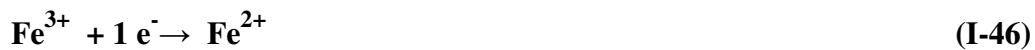
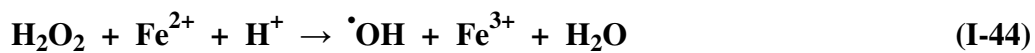


Figure I.3 Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton

Par conséquent, Ce procédé (EF) est basé sur la production in situ des radicaux hydroxyles (selon la réaction (a)) en milieu acide [57-59] par électro génération des réactifs de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) selon les réactions (b) et (c) ci-dessous:



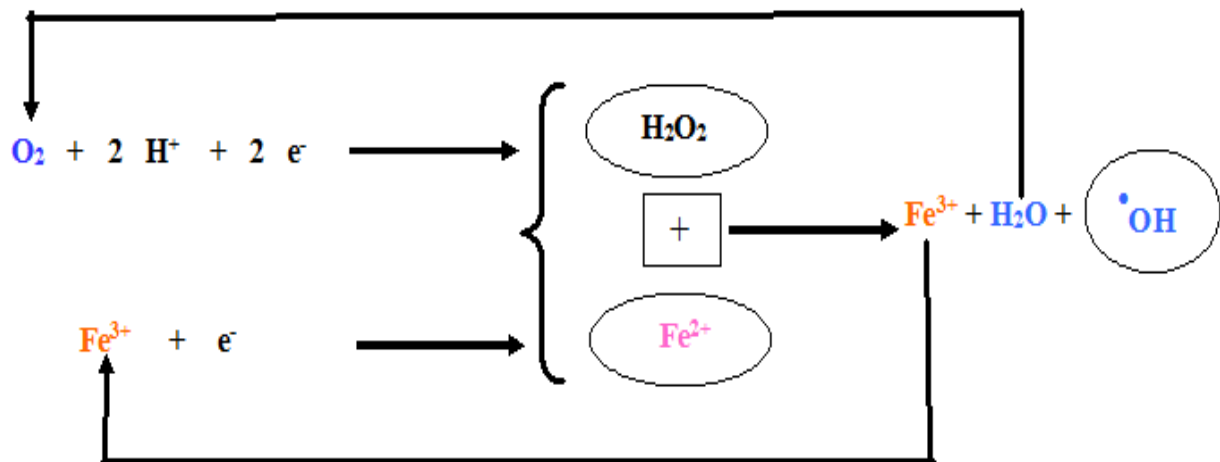


Figure I.4 Schéma montrant le processus de la production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par le procédé EF

a) Avantages et inconvénients de l'électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton à l'instar des autres POA est capable de produire les radicaux hydroxyles, ce qui n'est pas le cas pour les procédés conventionnels.

Les avantages du procédé électro-Fenton comprennent :

► La minéralisation des polluants jusqu'à la formation du CO_2 , H_2O et les ions inorganiques.

Donc il s'agit d'un effet destructeur qui n'a pas besoin d'un traitement ultérieur.

► La dégradation non sélective où les radicaux hydroxyles, ont une tendance à attaquer presque tous les types de liaisons chimiques.

L'avantage le plus important de l'électro-Fenton par rapport aux autres POA est le fait qu'il dispose de deux choix pour oxyder les polluants organique (oxydation direct : anode adéquate utilisée, oxydation indirecte : réaction de Fenton).

Par ailleurs, le procédé EF dépasse les autres oxydations classiques de Fenton par le fait qu'il est assisté électro chimiquement.

► Production du peroxyde d'hydrogène dans la solution, sans pouvoir supporter du coût d'achat, du transport et du stockage de cet élément chimique.

► La régénération de Fe^{2+} (catalyseur) à la cathode qui nous évite d'ajouter en continu le catalyseur et de ne pas générer de boues de fer.

Les inconvénients du procédé EF :

On dénombre cependant deux principales inconvénients à ce procédé qui sont :

- L'acidité de la solution aqueuse, suite à l'ajout de l'acide sulfurique
- Le coût relativement élevé à cause de l'utilisation du courant électrique.

b) Présentation du réacteur du Procédé EF

Il existe deux types de réacteur de l'électro-Fenton : non divisé et divisé. Ce dernier est sous forme de deux compartiments, une contenant la solution catholyte et l'autre contenant la solution anolyte. Les deux solutions sont séparées par des membranes cationiques / anioniques.

c) Paramètres de fonctionnement de l'électro-Fenton :

Les paramètres influençant sur la dégradation des matières organiques polluantes sont : la vitesse d'agitation, le débit de liquide, l'alimentation en O_2 , la composition de l'électrolyte, l'intensité du courant appliqué, le catalyseur de fer et concentrations initiales de polluants température et pH de la solution.

► Concentration en Fe^{2+} :

La production des radicaux hydroxyles dépend de la concentration de en Fe^{2+} , Ainsi, L'efficacité du procédé EF s'élève avec l'augmentation de présence des ions Fe^{2+} . Néanmoins, l'excès de cette présence d'ions peuvent avoir un impact négatif sur les $\cdot\text{OH}$ dans la mesure où la réaction suivante va être réalisée :



► Le courant appliqué :

L'utilisation des intensités de courant élevées entraîne une vitesse relevée de formation d'oxygène produisant ainsi de plus en plus des quantités du peroxyde d'hydrogène et des $\cdot\text{OH}$. Un courant relevé favorise une régénération plus rapide des ions Fe^{2+} . Un potentiel élevé augmente la dégradation au commencement. Cependant à une durée déterminée, rend le rendement constant et beaucoup plus lent.

► Le pH de la solution aqueuse :

La valeur optimal du pH est 3 selon plusieurs études (E. Rosales et al., 2009) [58] par exemple). La plupart des recherches ne dépassent pas la marge entre 2-4 [61]. Pour $\text{pH} > 5$ il y a précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et le peroxyde d'hydrogène devient instable et il se décompose en solution aqueuse :



Au cas où le pH prend des valeurs plus basse, une terminaison de la chaîne de réaction de Fenton se produit à cause de la formation des complexes du fer stables avec du peroxyde d'hydrogène, ce qui cause une désactivation de Fe^{2+} .

► La température :

A l'instar des effets du pH sur le rendement, la température à son tour présente des impacts. Alors, si le degré de la température prend des valeurs plus élevées ou plus basses il retentit négativement sur l'efficacité. M. Umar et al, 2010 [62] indique que si la température est inférieur à 8°C il y aurait une diminution de la cinétique et de la vitesse de réaction. La température optimale se situe dans la fourchette $20\text{-}30^\circ\text{C}$ selon P.V.Nidheesh et al.2012 [63] D'un autre côté, si la température prend des valeurs supérieures nous favoriserions l'auto décomposition de H_2O_2 et une moindre solubilité de l'oxygène dans l'eau, ainsi qu'une diminution de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

► L'électrolyte :

L'électrolyte est primordial au cas où la solution aqueuse n'est pas conductrice suffisamment afin de favoriser la réalisation des réactions de l'électro-Fenton. L'électrolyte le plus commun est le sulfate de sodium où la concentration optimale ne doit pas dépasser 3.6 g / L .

A travers ce qui précède il paraît que le procédé EF est efficace pour éliminer presque totalement les micropolluants antibiotiques, mais consommant beaucoup plus d'énergie et accuse une certaine lenteur dans le processus de minéralisation. Ce qui nous a poussés à compléter ce processus par le procédé biologique dans le but d'arriver à éliminer totalement ces micropolluants avec un temps réduit et un coût moins élevé.

I.4.3 Procédé biologique

Il s'agit de l'épuration de l'eau qui utilise les micro-organismes comme base de traitement conduisant à une décomposition des contaminants organiques dans l'eau. Nous disposons de deux types de procédés biologiques : aérobies (en présence de l'oxygène) et anaérobie (en absence de l'oxygène).

Il y a lieu de signaler que nous allons nous limiter à traiter uniquement le procédé aérobie qui reste, à notre avis efficace et facile à utiliser.

I.4.3.1 Traitement aérobie

Dans un dispositif biologique (bassin de boue activée), les contaminants sont décomposés par les micro-organismes aérobies en une boue qui sédimente. Dans le cas parfait, les contaminants organiques sont consommés et ainsi oxydés jusqu'au CO₂.

Après épuration et dans un décanteur il y aura une séparation de la boue activée des eaux usées par sédimentation dont une partie est recyclée et l'excédent est rejeté à l'extérieur après centrifugation ou pressage.

Néanmoins, ces techniques ne sont pas assez efficaces pour traiter les eaux polluées par les médicaments en général. En plus, seuls les médicaments de structure chimique simple et de poids moléculaire faible sont éliminés par les micro-organismes.

I.4.3.2 Principe

Selon le Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC de la confédération suisse « *le traitement biologique des eaux usées consiste à faire dégrader les contaminants organiques qu'elles contiennent par des microorganismes (bactéries et champignons), en présence d'oxygène. Il en résulte des composés inorganiques (gaz carbonique CO₂, eau H₂O) et une biomasse stable.*

Les procédés microbiologiques in situ sont généralement mis en œuvre sous la forme de méthodes hydrauliques. Il s'agit de procédés combinés comprenant un assainissement in situ du sous-sol et un traitement sur site de l'eau souterraine mise en circulation. La dégradation microbienne des polluants organiques est accélérée par une optimisation ciblée du milieu, le secteur contaminé du sol et l'eau souterraine étant mieux alimentés en oxygène et en substances nutritives ».

I.4.3.3 Mécanisme de dégradation biologique des molécules aliphatiques

Le mécanisme implique une étape de mono-oxygénation afin de déstabiliser la liaison covalente entre l'atome du carbone et d'autres atomes. La mono-oxygénation veut dire qu'il y a formation des intermédiaires oxygénés qui oxyde les molécules aliphatiques en faisant incorporer un ou deux atomes d'oxygènes dans la molécule. Ce dernier composé est soumis à un clivage suivis d'autres clivages jusqu'à ce qu'on atteigne la minéralisation en CO₂.

I.4.3.4 Fonctionnement

Les substances organiques contenus dans l'eau contaminées sont dégradés par des microorganismes en présence d'oxygène dissous (processus aérobie) ou en l'absence d'oxygène (processus anaérobie), avec pour résultats des composés inorganiques et de la biomasse. Procéder biologiquement pour traiter l'eau polluée est également un procédé chimique car, outre les processus de biodégradation, les métabolites (produits intermédiaires de la transformation biochimique) sont soumis à des réactions chimiques.

Le traitement biologique de l'eau contaminée n'est pas perturbé tant que les bactéries n'entrent pas en contact avec des acides, des bases et autres substances nocives et tant qu'ils reçoivent, dans l'eau polluée, une nourriture et une oxygénation suffisantes.

I.4.3.5 Description technique

Le traitement biologique fait appel à une grande variété de micro-organismes, principalement des bactéries. Ces micro-organismes convertissent la matière organique biodégradable contenue dans l'eau usée en produits simples et en biomasse additionnelle.

Les procédés biologiques servent au traitement secondaire des eaux usées urbaines et industrielles. Ainsi, l'objectif principal est l'élimination des molécules carbonées présentes

dans l'eau en sachant que les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre.

On assiste ainsi à la présence d'une double action des micro-organismes au cours de leur consommation des matières organiques :

- Les substances organiques sont éliminées sous forme de gaz (CO_2) dans les procédés aérobies et de biogaz ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) dans les procédés anaérobies ;
- Une autre partie de la matière organique est transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par la décantation par exemple.

De plus, ces procédés peuvent permettre d'éliminer l'azote et le phosphore dans le but de suivre des étapes supplémentaires dans la filière de traitement comme l'installation d'un bassin d'anaérobie.

Les différents procédés utilisés peuvent être classés en fonction des conditions d'aération et de mise en œuvre des micro-organismes. Ainsi, on distingue deux types de traitement biologiques :

- Par aérobies à cultures libres (boues activées) ou à cultures fixées (lit bactérien) ;
- Et par anaérobies à cultures libres ou à cultures fixées.

I.5.4 Traitement électrochimique et biologique combiné

Certaines études ont traité le couplage entre EF et les processus biologiques pour un objectif de réduire la consommation d'énergie électrique. Par exemple, Yue xiang Gong et al., 2016 [64], ont conclu que le rapport DBO_5/DCO s'accroît avec l'augmentation du temps d'électrolyse, avec une biodégradabilité supérieure à 0,41 après 600 minutes de traitement EF. Selon les mêmes chercheurs, ce dernier processus couplé au processus biologique pourrait être une approche optimale pour l'élimination des antibiotiques des eaux contaminées.

De plus, Hugo Olvera-Vargasa et al., 2016 [65], ont démontré que le rapport DBO_5/DCO atteignait 0,44 après 1 heure d'électrolyse, soutenant ainsi la notion de passage au traitement biologique de la solution prétraitée par le procédé EF.

En outre, ces chercheurs ont déduit que le processus combiné "Bio-EF" est pertinent dans la mesure où ils ont déduit qu'il faut procéder seulement avec 1 h d'électrolyse et passer par la suite au procédé biologique.

I.5.5 Eclaircissement sur la configuration du procédé de couplage entre la démarche électrochimique et biologique

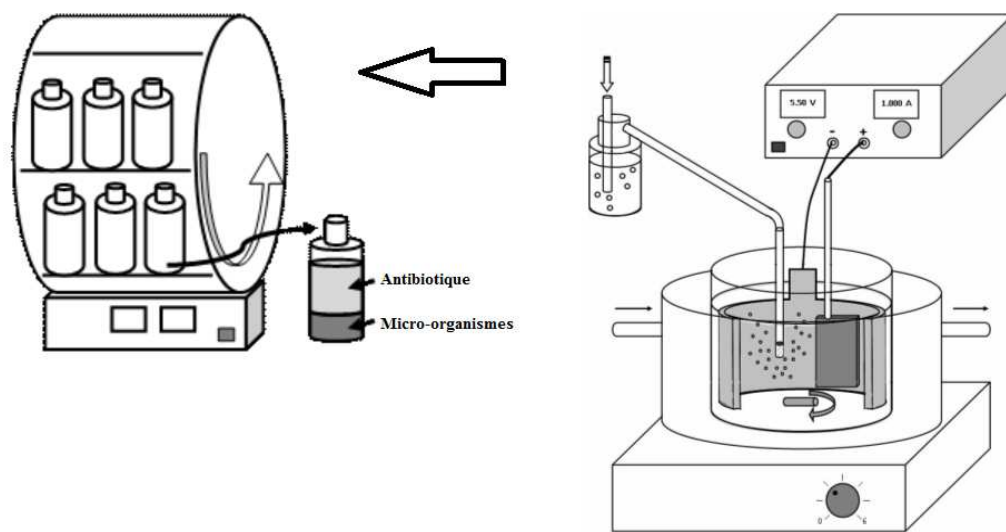


Figure I.5 Procédure de passage du procédé EF au traitement biologique

La combinaison de l'électro-Fenton avec la procédure biologique peut être effectuée de deux façons. Le choix d'une séquence de traitement dépend principalement des caractéristiques du polluant à éliminer.

Généralement, si le polluant a un rapport DBO_5/DCO inférieur à 0.40 (DBO_5 : demande biologique en oxygène après 5 jours, DCO : demande chimique en oxygène) il contient des matières toxiques qui interfèrent avec l'activité des micro-organismes. Le prétraitement par EF contribue à élever ce rapport de biodégradabilité et à diminuer la toxicité jusqu'à ce que nous puissions appliquer les méthodes biologiques.

Dans la littérature nous trouvons des idées pratiques pour traiter les eaux usées selon leurs spécificités, à savoir la fraction réfractaire et biodégradable. Au cas où le polluant est biodégradable nous procédons avec le traitement biologique. Si aussi le polluant est dégradé par les micro-organismes avec une demande chimique en oxygène (DCO) élevé les méthodes à adopter sont les POA.

Dans le cas contraire, si l'effluent est biorécalcitrant (DCO faible) et si la toxicité est élevée, la procédure par un POA reste suffisante sans traitement biologique ultérieur. Pourtant, l'acheminement de l'effluent vers une station d'épuration contribue à éliminer la pollution résiduelle.

Une application d'un procédé relevant des POA est suffisante à condition que le COT ou la DCO et la toxicité soient faibles et aussi d'autres spécificités comme l'odeur ne soient pas satisfaisantes.

I.5.6 Définition, détection dans l'eau et indication du pyrazinamide étudié dans ce travail :

I.5.6.1 Définition du pyrazinamide

C'est un médicament utilisé uniquement dans le traitement de la tuberculose. Son action est essentiellement bactériostatique, mais peut également être bactéricide sur les *Mycobacterium tuberculosis* qui se répliquent le plus rapidement.

Le pyrazinamide fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé (liste mise à jour en avril 2015) [66].

I.5.6.2 Indication et détection dans l'eau du pyrazinamide

Le pyrazinamide n'a qu'un seul usage thérapeutique : son action contre *Mycobacterium tuberculosis*. Elle est toujours utilisée en association avec d'autres antibiotiques l'isoniazide, la rifampicine et l'éthambutol contre le *bacille de Koch* pendant les deux premiers mois du traitement afin d'en réduire la durée globale, en absence de cet antibiotique la durée du traitement est de 9 mois. Le pyrazinamide associée à la rifampicine constitue le traitement privilégié contre l'infection tuberculeuse latente (ITL).

Le pyrazinamide n'est pas utilisée contre d'autres mycobactéries : *Mycobacterium bovis* et *Mycobacterium leprae* présentent des résistances au pyrazinamide.

Le pyrazinamide est fortement utilisé ces dernières années vu son efficacité pour traiter les maladies, cependant, cet antibiotique est devenu détectable dans l'eau [67] suite au rejet médicamenteux dans la nature.

I.5.6.3 Définition de la gentamicine et sa détection dans l'eau

La gentamicine est un antibiotique de la famille des aminosides (aminoglycosides).

Son activité bactéricide est basée principalement sur l'inhibition de la synthèse des protéines, altérant ainsi la perméabilité de la membrane cellulaire, entraînant la rupture progressive de l'enveloppe cellulaire puis éventuellement la mort de la cellule. La gentamicine se lie avec la sous-unité 30S des ribosomes bactériens et bloque la première étape de la synthèse protéique, à savoir l'initiation. Elle possède une action bactéricide à des concentrations égales ou légèrement supérieures aux concentrations inhibitrices.

La gentamicine est utilisée sous forme de sulfate en solution injectable, par voie parentérale.

Les polluants médicamenteux sont présents dans les eaux suite à des rejets issus des usines pharmaceutiques et des hôpitaux. Dans les zones humides et terrestres, le devenir et le comportement des substances pharmaceutiques sont peu connus mais peuvent être estimés grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques : la constante de dissociation acide-base, la solubilité dans l'eau, le point d'ébullition ...etc.

Même chose pour la gentamicine, à l'instar du pyrazinamide, elle est détectable dans l'eau suite à la forte consommation de cet antibiotique [67].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude bibliographique détaillée sur les antibiotiques et sur les principaux procédés de traitement des eaux contaminées par de produits organiques à savoir : les procédés classiques et les procédés d'oxydation avancés (POA).

Ainsi, nous avons pu constater que les procédés classiques mènent à la dépollution des eaux usées contaminées dans le cadre de prétraitement sans arriver à éliminer les résidus d'antibiotiques.

Quant aux POA arrivent à éliminer totalement ces micropolluants.

Il est à signaler que ces POA atteignent cet objectif par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. Ces radicaux ont prouvé, en tant qu'oxydants puissants, qu'ils arrivent à minéraliser, en solution aqueuse, la matière organique dont les antibiotiques. Ces radicaux sont en mesure de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants suite à leur

caractère non sélectif vis-à-vis de ces contaminants. Ils sont principalement produits par le réactif de Fenton constitué du mélange de H_2O_2 et de Fe^{2+} . Leur intervention sur les polluants organiques s'effectue soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

En visant l'économie d'énergie il y avait lieu de réfléchir sur la possibilité de combinaison du procédé EF avec un des procédés classiques. Le choix était fixé sur le procédé biologique vu son cout moins élevé que le procédé EF.

Aussi, il a été constaté que la combinaison du procédé EF avec le procédé biologique en post-traitement arrive à éliminer la totalité des résidus antibiotiques avec une consommation d'énergie électrique moins élevée.

Afin d'aborder tous les processus de dégradation/minéralisation et de biodégradabilité utilisés pour l'élimination des antibiotiques étudiés (PZA et Genta) de l'eau, nous décrivons dans le chapitre II qui suit les méthodes chimiques, électrochimiques, biologiques ainsi que le matériel utilisé à cet effet.

Chapitre II :

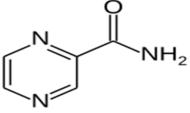
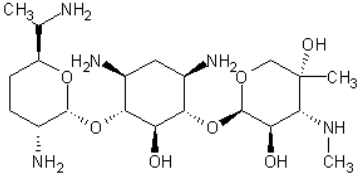
**Techniques expérimentales : matériels et
méthodes analytiques utilisés**

Ce chapitre relate les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisés dans ce travail. Il s'agit du dispositif expérimental du procédé électro-Fenton (EF), de la technique de la demande chimique en oxygène (DCO) pour mesurer et suivre la variation de la charge organique totale au cours du traitement EF, de la chromatographie en phase liquide à haute performance pour mesurer et suivre la variation de la concentration au cours de la dégradation de la molécule d'antibiotique de départ, de la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse pour identifier les intermédiaires réactionnels susceptibles de se former au cours de la dégradation/minéralisation de l'antibiotique considéré et enfin la technique de la demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO₅) pour évaluer l'amélioration de la biodégradabilité de la solution au cours du traitement EF.

II.1 Produits chimiques

Les solutions aqueuses des antibiotiques (pyrazinamide et gentamicine) étudiés dans ce travail ont été préparées dans de l'eau bi-distillée. Les propriétés physico-chimiques de ces antibiotiques sont données dans le tableau II.1 et les différents réactifs employés sont rassemblés dans le tableau II.2 ci-dessous.

Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés

Nom	Pyrazinamide	Gentamicine
Classe thérapeutique	Antibiotique	Antibiotique
Famille	Anti-tuberculeux	Aminoglycosides et anti-infectieux
Formule brute	C ₅ H ₅ N ₃ O	C ₂₁ H ₄₃ N ₅ O ₇
Masse molaire (g mol ⁻¹)	123	477
Solubilité dans l'eau (mg/L)[66]	15000	100000
pKa	0.5	12.5
Structure de la molécule		

Selon le tableau II.1 nous relevons que les antibiotiques étudiés sont solubles dans l'eau. Ce constat nous donne la possibilité d'étudier le pyrazinamide et la gentamicine en solution aqueuse.

Tableau II.2 Réactifs chimiques utilisés dans ce travail

Produits	Formules	Fournisseurs
pyrazinamide	$C_5H_5N_3O$	Pharma 5
Gentamicine	$C_{21}H_{43}N_5O_7$	Afric-phar
Sulfate ferreux	$FeSO_4$	Shangai Chemical Reagents Co. (Shangai, Chine)
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Shangai Chemical Reagents Co. (Shangai, Chine)
Chlorure de Potassium	KCl	Shangai Chemical Reagents Co. (Shangai, Chine)
L'acétonitrile (qualité HPLC)	CH_3CN	Carlo ERPA

II.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimentale utilisé dans le procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-Fenton (EF) est représenté sur la figure II.1.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule électrochimique qui est un récipient cylindrique ouvert de 6 cm de diamètre et de 250 ml de capacité où les solutions aqueuses du pyrazinamide et de la gentamicine ont été traités.

Cette cellule électrochimique à trois électrodes (l'électrode de travail, la contre électrode et la référence) est contrôlée par un Potentiostat/Galvanostat type PGZ301 Voltalab instrument piloté par ordinateur. L'électrode de travail est une électrode de feutre de carbone de surface tridimensionnelle de dimensions (6 cm × 5 cm × 0.5 cm) utilisé comme cathode. La contre électrode est une électrode de Pt (2.5 cm × 2 cm) utilisé comme anode et enfin, l'électrode de référence est une électrode au calomel placée dans un petit récipient contenant une solution du KCl et séparé de la solution électrolytique par un verre fritté pour assurer le contact entre les deux solutions.

La solution traitée est soumise à agitation magnétique constante pour assurer le transport de masse vers la cathode et l'anode. La solution est aussi saturée en dioxygène avec un barbotage d'air comprimé pendant 5 à 10 min avant tout début d'électrolyse, ce barbotage est maintenu durant l'électrolyse. Le dioxygène est introduit dans la solution par l'intermédiaire d'un tube en verre.

Les solutions aqueuses destinées à l'électrolyse (traitement EF) sont composées de l'antibiotique à dégrader (le pyrazinamide et la gentamicine) du catalyseur (Fe^{2+}) et de l'électrolyte support (0.05 M en Na_2SO_4). L'électrolyse est effectuée en milieu aqueux à pH = 3 et à température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Le pH3 est connu comme le pH optimal pour le procédé électro-Fenton comme il a été démontré dans de nombreuses études dans la littérature. Le volume de la solution traitée est pris égal à 200 ml.

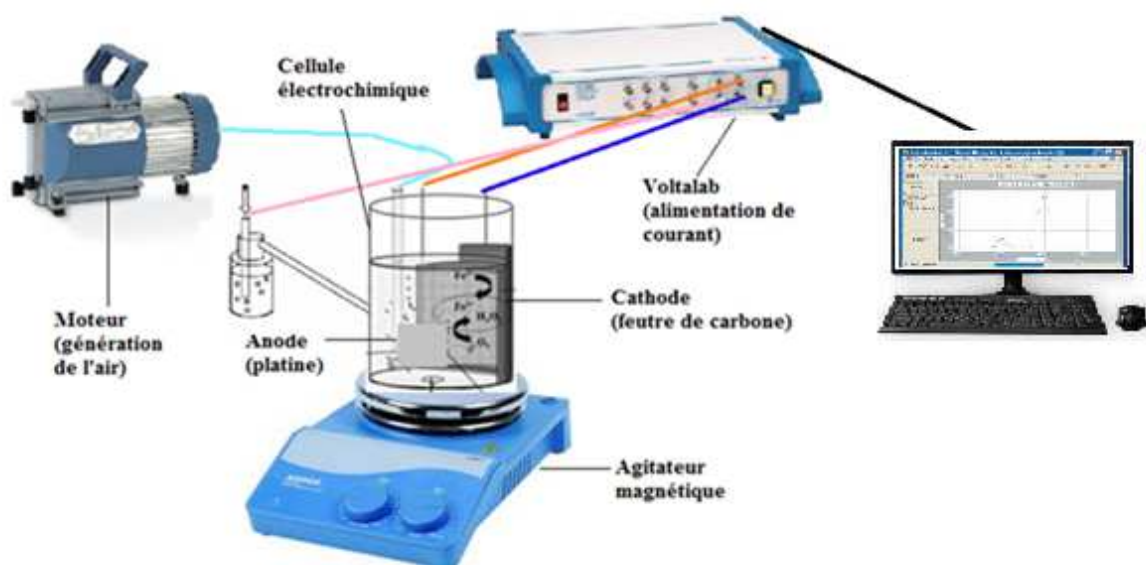


Figure II.1 Dispositif électrochimique utilisé dans le procédé électro-Fenton

II.3 Demande chimique en oxygène (DCO)

II.3.1 Définition

La DCO est une technique qui permet de mesurer toutes les matières oxydables (ou presque), contenue dans les eaux naturelles ou résiduaires. Ainsi la DCO est une technique d'analyse quantitative, qui ne fournit aucune indication quant à la nature des produits présents [68].

La demande chimique en oxygène (DCO) est définie comme étant la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales existants dans l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux polluées.

On a recours souvent à calculer l'abattement du procédé EF afin de savoir le taux de minéralisation de l'antibiotique à dégrader et ces produits intermédiaires. Ce taux est calculer comme suit :

- L'abattement à l'instant t = $(DCO_0 - DCO_t) / DCO_0$

Où :

DCO_0 : La valeur de la DCO à l'instant 0 min

DCO_t : La valeur de la DCO à l'instant t

Aussi, la technique de DCO nous a permis de suivre l'évolution de la dégradation/minéralisation des antibiotiques étudiés au cours du traitement EF par mesure de la DCO. Cette mesure de DCO a été effectuée selon le protocole expérimental suivant.

II.3.2 Protocole expérimental utilisé pour la détermination de DCO

En suivant la démarche expérimentale du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec :

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée.

La matière oxydable dans l'échantillon qui réagit avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

Afin de pouvoir lire les valeurs de la DCO sur le spectromètre il faut passer par les étapes suivantes :

- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'échantillon et l'introduire dans une éprouvette.
- Ajouter lentement 1,5 ml de la solution de digestion à l'aide d'une burette automatique dans chaque éprouvette.

- Ajouter lentement 3,5 ml du réactif acide à l'aide d'une burette automatique dans chaque éprouvette et visser fermement le bouchon.
- Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une période de 2 heures (fig. II.2 (a)).
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Agiter le tube par inversion ou avec l'agitateur à vortex avant le dosage. Si l'échantillon contenu dans l'éprouvette est trouble, centrifuger pendant 15 minutes à une vitesse d'environ 1800 tr/min.

La solution obtenue est mis dans le spectrophotomètre afin de mesurer la valeur de la DCO (fig. II.2 (b)).



(a)



(b)

Figure II.2 DCO-mètre : appareillage pour mesure de la DCO comprenant (a) un bloc chauffant pour l'incubation des solutions et (b) un Spectrophotomètre DR / 125 (Hach Company, États-Unis) pour la mesure de la valeur de DCO

Calcul de la DCO théorique :

► Pour le pyrazinamide :

L'équation de la minéralisation du pyrazinamide est :



Une mole de pyrazinamide correspond à 19/2 mole de O_2

Soit un DCO de $\frac{19 \times 32}{2} = 304 \text{ g d'O}_2/\text{mole}$

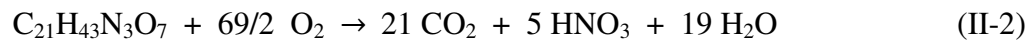
Pour une concentration de $37 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ correspond à un DCO de :

$$\frac{304 \times 37 \times 10^{-3}}{123,113} = 92 \text{ mg d'O}_2/\text{L}$$

Alors : $\text{DCO}_{\text{théorique}} = 92 \text{ mg d'O}_2/\text{L}$

► Pour la gentamicine :

L'équation de la minéralisation de la gentamicine est :



Une mole de gentamicine correspond à 69/2 mole de O_2

Soit un DCO de $\frac{69 \times 32}{2} = 1104 \text{ g d'O}_2/\text{mole}$

Pour une concentration de $4,77 \times 10^{-2}$ correspond à un DCO de :

$$\frac{1104 \times 4,77 \times 10^{-2}}{477,5} = 110 \text{ mg d'O}_2/\text{L}$$

Alors : $\text{DCO}_{\text{théorique}} = 110 \text{ mg d'O}_2/\text{L}$

Ces valeurs de DCO théoriques seront comparées à celles trouvées expérimentalement.

II.4 L'efficacité du courant instantanée (ECI)

L'efficacité du courant instantanée (ECI) est définie comme la partie du courant directement utilisé pour l'oxydation des composés organiques. L' peut être déterminée à partir de la diminution de la DCO pendant l'électrolyse.

Le calcul de l'ECI conduit à l'évaluation de la faisabilité sur la base de quelques paramètres, à savoir : le courant appliqué, le temps de l'électrolyse, le volume de la solution. Ainsi, la relation du calcul de l'efficacité du courant instantanée sera comme suit :

$$ECI = \frac{(DCO_0 - DCO_t)FV}{8It} \quad (II.1)$$

DCO_0 : valeur de départ de la DCO

DCO_t : valeur de la DCO à l'instant t

I : courant appliqué (A)

F : constante de Faraday ($96,487 \text{ C mole}^{-1}$)

t : temps de traitement (s)

V : volume de la solution (L)

II.5 Demande biologique en oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène (DBO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries). Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux polluées.

La DBO correspond à la quantité de dioxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies dans l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau. Il s'agit donc d'une consommation potentielle de dioxygène par voie biologique.

Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradables d'une eau (toute matière organique biodégradable polluante entraîne une consommation de l'oxygène) au cours des procédés d'autoépuration.

La DBO permet ainsi de mesurer la qualité d'une eau dans un bocal (eaux superficielles : rivières, lacs..., eaux usées : stations d'épuration, rejets industriels...). L'eau analysée contient une quantité de matières organiques biodégradables, rejetées dans le milieu naturel.

Ces matières organiques vont être dégradées par voie biologique ce qui va entraîner un développement de micro-organismes aérobies. Cette prolifération provoquera une chute de l'oxygène dissous dans le milieu récepteur et conduira à l'asphyxie des espèces présentes.

Cette analyse permet donc de connaître l'impact du rejet dans le milieu récepteur.

Principe de l'analyse :

Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C dans le noir. On parle alors de DBO₅. La température favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d'O₂ est 20 °C et l'obscurité permet d'éviter toute photosynthèse parasite.

Deux échantillons sont nécessaires pour réaliser cette analyse : le premier sert à mesurer la concentration initiale en O₂, le second sert quant à lui à mesurer la concentration résiduelle en O₂ au bout de 5 jours.

La DBO₅ est la différence entre ces 2 concentrations. Les mesures seront effectuées sur un même volume et le second échantillon sera conservé 5 jours à l'obscurité et à 20 °C.

Afin de mesurer la totalité de la DBO, l'O₂ ne doit pas devenir un facteur limitant de l'activité microbienne. En effet, une eau abandonnée à elle-même dans un flacon fermé consommera rapidement le dioxygène dissous : il faut donc s'assurer au préalable que ce dioxygène suffira largement à la consommation des micro-organismes.

On utilise pour cela la méthode des dilutions, où l'échantillon à doser est dilué dans une quantité d'eau telle qu'à l'issue de la mesure le taux d'O₂ résiduel reste supérieur à 50 % du taux initial. Une quantité réduite du mélange micro-organismes plus substrat est ainsi mise en présence du dioxygène d'un important volume d'eau dépourvu de demande propre. A signaler à ce niveau que *l'eau pure ne consomme pas d'oxygène*.

Protocole opératoire :

Afin de préparer l'eau de dilution, nous mettons dans un récipient de 10 L de l'eau du robinet dans laquelle nous plongeons pendant 24 h un aérateur pour la saturer en dioxygène en le laissant reposer 12 h. Cette préparation s'effectue à la veille du prélèvement.

Dans notre travail, nous avons choisi d'effectuer une dilution de facteur de 10 puisque nous disposons d'un bécher spécial à l'appareil de DBO₅ de 428 ml et que la solution traitée par le procédé EF est 200 ml (inférieur à 428 mL). Ainsi, nous avons pris 48.2 mL de 200 mL de la solution aqueuse soumis à l'électrolyse en la complétant par de l'eau oxygéné jusqu'à 428 mL. Ensuite, lorsqu'on obtient les valeurs de la DBO₅ obtenues seront multipliées par 10 pour avoir la valeur exacte.

Nous avons utilisé un OxiDirect pour mesurer les valeurs de la DBO avec la méthode respirométrique d'évaluation en 5 jours (DBO_5) (fig. II.3.). Cette procédure est réalisée dans des conditions sombres ($20\text{ }^\circ\text{C}$, $6,5 < \text{pH} < 7,5$). L'inhibiteur de nitrification est la N-allylthiourée (Rodier, Legube et Merlet 2009). Des pastilles de KOH ont été ajoutées aux bouteilles pour piéger le CO_2 .

Afin de dégrader biologiquement les molécules PZA et Genta, nous avons utilisé des eaux usées domestiques provenant de l'Office national de l'électricité et de l'eau potable, Rabat, Maroc.



Figure II.3 L'appareil OxiDirect permettant de mesurer les valeurs de la DBO

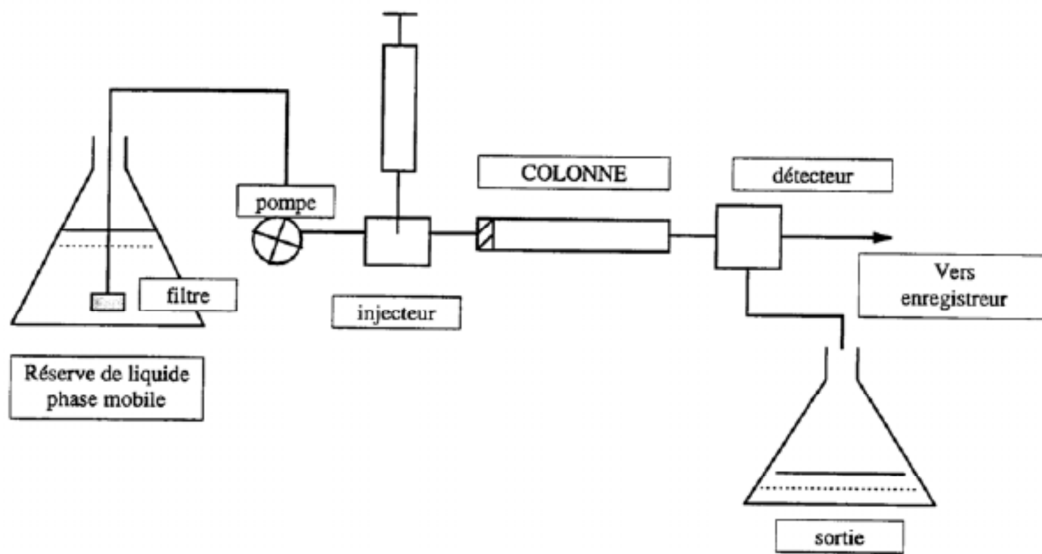
II.6 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Il s'agit d'une technique non destructive de séparation des composés en solution permettant d'isoler et de purifier les produits. C'est un système souvent facilement automatisable qui permet d'effectuer une analyse des composés fortement polaires (Fig.II.4.).

Les composés à séparer sont répartis entre 2 phases.

- une phase dite stationnaire constituée par un "lit" de matériaux.
- une phase dite "mobile" qui s'infiltré au travers de la première.

Le processus chromatographique s'appuie sur les phénomènes d'adsorptions et de désorptions



répétés.

Figure II.4 Appareillage du système de la CLHP

La phase mobile a le rôle actif dans le mécanisme de séparation. Son choix dépend :

- du type de chromatographie
- de la polarité des composés étudiés
- du type de détecteur utilisé
- constituée par un ou plusieurs éléments

Le choix de la phase stationnaire dépend de la technique chromatographique utilisée.

➤ Spécificités de la technique utilisée dans notre étude :

La variation du temps de concentration du pyrazinamide a été suivie d'une CLHP en phase inverse à l'aide d'un détecteur matriciel (PDA) 2998 couplé à Waters 2695 en sélectionnant une longueur d'onde optimale de 270 nm et en utilisant un thermo-hypersil C18, 5 μm , 25 cm, 4,6 mm (Id), colonne à 40 ° C. Les analyses sur 100 μL de volume d'échantillon ont été effectuées isocraquement en utilisant un mélange de tampon phosphate (pH 2,2) / acétonitrile 46:54 (v / v) en tant que phase mobile à un débit de 1,5 ml min⁻¹.

NB : Il est à signaler que les analyses par CLHP ont été réalisées au Laboratoire de contrôle des médicaments à Rabat sous la responsabilité du Docteur Mr Miloud EL Karbane.

II.7 Instruments et conditions de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL SM/SM)

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS)) permet d'analyser et identifier les molécules organiques existantes dans la solution traitée par le procédé EF en combinant les performances de la chromatographie en phase liquide et la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances.

La **spectrométrie de masse** est une technique physique d'analyse conduisant à la détection et l'identification des molécules existantes dans la solution aqueuse par mesure de leur masse, et à la caractérisation de leur structure chimique.

Le but est de séparer les molécules chargées (ions) en phase gazeuse en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Cette méthode est utilisée dans pratiquement tous les domaines de la science : chimie en phase gazeuse, chimie organique, physique, astrophysique, médecine, dosages, biologie...

Structure d'un spectromètre de masse

Le spectromètre de masse, initialement conçu par le Britannique Joseph John Thomson, comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z , où m représente la masse et z la valence (ou m/q , q représentant la charge) des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées.

Le spectromètre de masse se compose donc de quatre parties :

- *Le système d'introduction de l'échantillon* : on peut introduire l'échantillon directement dans la source, sous forme gazeuse, liquide (infusion directe) ou solide (canne d'introduction directe, dépôt sur plaque MALDI...) ou encore par l'association

à une méthode séparative (chromatographie en phase liquide, chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse capillaire...).

- *La source d'ionisation :*
 - *L'analyseur :* il permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).
 - *Le détecteur et système de traitement :* il permet de transformer les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important. De plus, le détecteur amplifie le signal obtenu pour qu'il puisse être traité informatiquement.
- ✓ Spécificités de la technique utilisée dans notre étude :

Les produits intermédiaires issus de la dégradation électrolytique de nos molécules ont été identifiés par CL-SM/SM (AB Sciex API 3200 QTRAP®, instrument triple quadripôle) fonctionnant dans le mode d'ions négatifs.

L'acquisition des données a été réalisée avec l'analyse software ® version 1.5. Des aliquotes de réaction ont été directement perfusées dans la source d'ions à une vitesse de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ en utilisant une micro seringue (Hamilton Company, Reno, NV, USA).

Les conditions typiques du ESI sont les suivantes : température capillaire chauffé, 300 °C; gaine gaz (N_2) à un débit de vitesse de 20 mL/min; tension pulvérisée, -4.5 kV; flux de nébulisation de gaz et de gaz rideau étaient au réglage de l'appareil de 30 et 10 mL/min, respectivement.

NB : Il est à signaler que les analyses par CL-SM/SM ont été réalisées aux Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique relevant du Centre National pour la recherche Scientifique et Technique à Rabat sous la responsabilité du Docteur Mme Hind Chakchak.

Chapitre III :
Dégradation des antibiotiques pyrazinamide et
gentamicine par le procédé électro-Fenton.
Étude cinétique et mise en évidence des
intermédiaires réactionnels

Introduction

Nous rappelons que le procédé électro-Fenton (EF) est basé sur la production in situ des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ selon la réaction de Fenton en milieu aqueux à pH 3 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$: réaction (I-44), chapitre I). Ces radicaux sont des oxydants puissants et capables de dégrader jusqu'à la minéralisation complète en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ de toute matière organique polluante présente en solution aqueuse.

Dans le procédé EF, les réactifs de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) sont générés électrochimiquement par réduction simultanée du dioxygène ($\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$: réaction (I-45), chapitre I) et des ions ferriques ($\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$: réaction (I-46), chapitre I) à une électrode de feutre de carbone utilisée comme cathode dans ce procédé EF. Ce procédé EF fait donc intervenir plusieurs paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation de composé organique (ici les deux antibiotiques considérés : pyrazinamide et gentamicine) par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Parmi ces paramètres, on trouve le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimique (courant ou potentiel appliqué), thermodynamique (température) et cinétique (nature et concentration du catalyseur utilisé et du sel utilisé comme électrolyte support) et enfin la concentration initiale du produit organique à dégrader.

Dans l'ensemble de ce travail, les essais du processus EF ont été réalisés à température ambiante (20 °C environ), les électrolyses sont effectuées à courant contrôlé et le pH du milieu réactionnel est ajusté par H_2SO_4 à 3 (valeur optimal pour le procédé EF basé sur la réaction de Fenton) et en présence de Na_2SO_4 (0,5 M) (sel couramment choisi comme meilleurs électrolyte support dans le procédé électro-Fenton).

En conséquence, dans ce chapitre consacré à l'étude de la dégradation des deux antibiotiques considérés par le procédé électro-Fenton, nous avons examiné l'effet de la concentration en catalyseur (Fe^{2+}) en la faisant changer d'un essai à l'autre, de l'intensité du courant appliqué, et de la concentration initiale en antibiotique sur la cinétique de dégradation. Nous avons aussi effectué une étude par CLHP pour suivre l'évolution de la concentration d'antibiotique au cours de sa dégradation et mettre en évidence les intermédiaires réactionnels.

III.1 Etude de la dégradation du pyrazinamide

Dans le but de définir la concentration optimale en catalyseur (Fe^{2+}), nous avons mené des essais préliminaires sur la dégradation/minéralisation par le procédé EF du pyrazinamide pris à une concentration de 0,34 mM pour différentes concentrations (variant de 0,1 à 0,8 mM) en catalyseur.

La dégradation/minéralisation au cours du traitement a été suivie par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les courbes représentatives de la fonction $\text{DCO} = f(\text{temps d'électrolyse})$ sont reportées sur la figure III.1. Les résultats de cette étude nous montrent clairement que, dans les conditions expérimentales où l'on opère, la concentration optimale en catalyseur (Fe^{2+}) est de 0,5 mM. Ainsi, cette quantité en catalyseur sera utilisée pour étudier par la suite l'effet de l'intensité de courant appliqué.

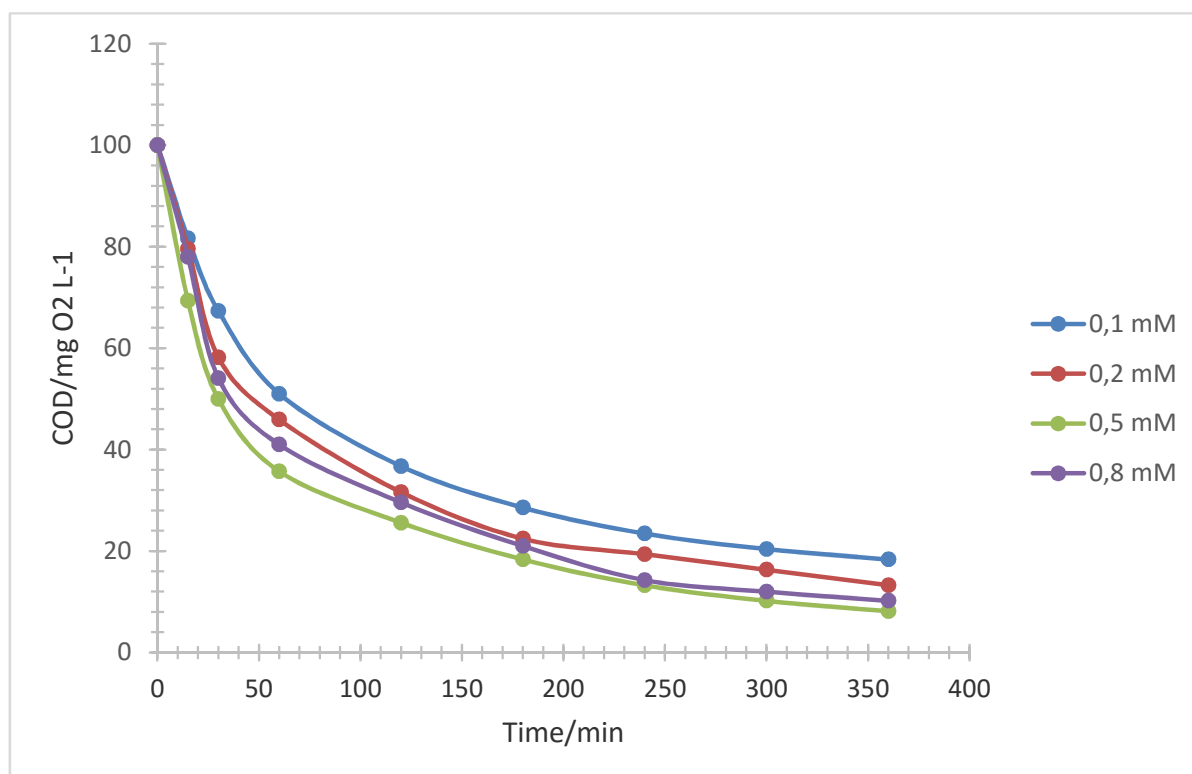


Figure III.1 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide.
[Pyra]₀=0.34 mM, V=200 ml, [Fe²⁺]=0.1-0.8 mM, pH=3, [Na₂SO₄]=0.05 M, I=300 mA.

III.1.1 Effet de l'intensité de courant appliqué

L'objectif de cette étape est de déterminer l'intensité du courant optimal conduisant à une meilleure dégradation des antibiotiques étudiés. Ceci est effectué en faisant varier la valeur de l'intensité de courant d'un essai à l'autre pour une concentration donnée d'antibiotique et avec une concentration du catalyseur constante (0,5 mM) dans un milieu électrolytique contenant Na_2SO_4 (0,05 M) comme sel de fond.

La chromatographie en phase liquide à haute performance est utilisée pour le suivi de l'évolution de la concentration de l'antibiotique étudié en fonction du temps d'électrolyse, c'est-à-dire au cours du traitement.

III.1.1.1 Cinétique de dégradation

Les courbes présentées sur la figure III.2 montrent l'effet de l'intensité du courant appliqué sur la cinétique de l'oxydation du pyrazinamide par les radicaux $\cdot\text{OH}$.

On note une décroissance exponentielle de la concentration du pyrazinamide au fur et à mesure de l'électrolyse impliquant ainsi une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre.

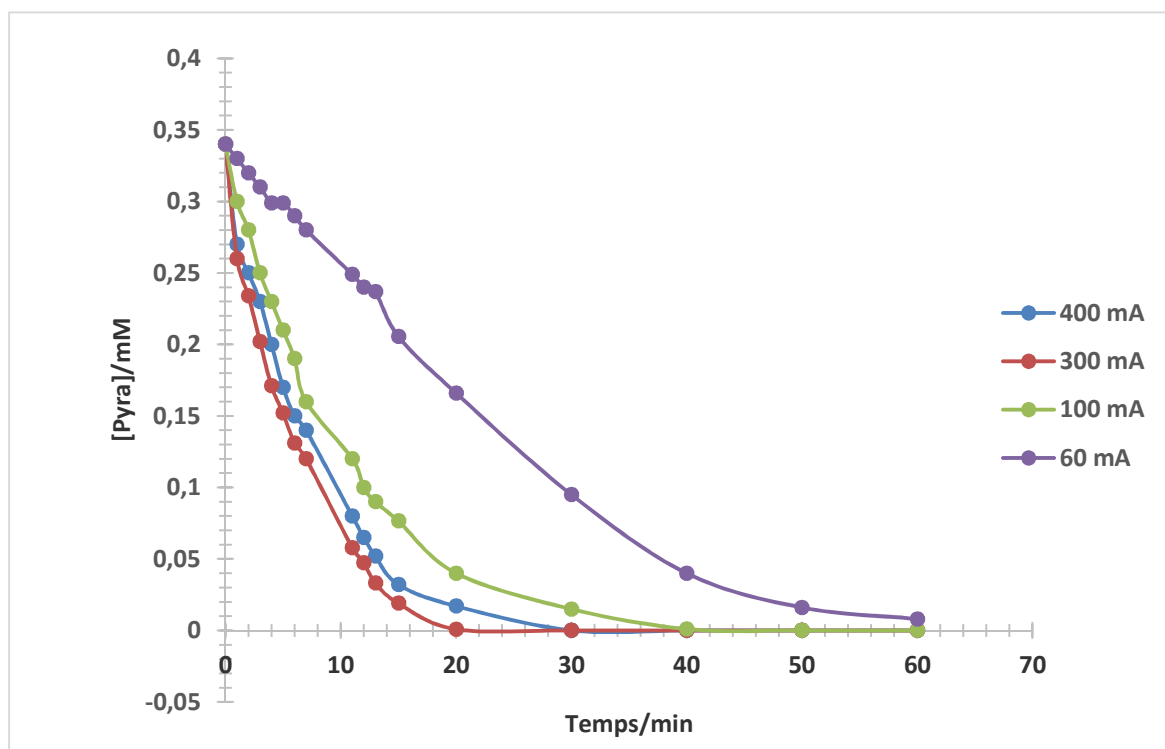


Figure III.2 Effet de l'intensité du courant appliqué sur la diminution de la concentration du pyrazinamide pendant le traitement électro-Fenton. $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] : 0,5 \text{ mM}$, $[\text{PZA}]_0 : 0,34 \text{ mM}$, $I = 60, 100, 300 \text{ et } 400 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$, $V = 200 \text{ ml}$.

La durée de l'électrolyse pour la disparition complète du PZA est de 60, 40, 20 et 30 min pour $I = 60, 100, 300$ et 400 mA respectivement.

On constate que le temps nécessaire à la dégradation complète du pyrazinamide diminue de 60 à 20 min en augmentant la valeur du courant appliqué entre 60 et 300 mA, ce qui montre que la dégradation est accélérée par l'augmentation de l'intensité de courant appliqué. En revanche, pour $I = 400$ mA, la vitesse de dégradation n'évolue plus

Cette tendance est confirmée par les valeurs de la constante apparente k_{app} que nous déterminons dans la suite de cette étude (tableau III.1 ci-dessous).

L'augmentation du taux d'oxydation du pyrazinamide par $\cdot\text{OH}$ avec l'augmentation de courant appliqué peut être expliquée par l'augmentation du taux des réactions électrochimiques ($\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$: réaction n° I-45 donné dans le chapitre I) et ($\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$: réaction n° I-46 donné dans le chapitre I) conduisant à une génération plus rapide des réactifs de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) dans le milieu réactionnel et donc une plus grande quantité de $\cdot\text{OH}$ est produite selon la réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$: réaction n° I-44 donné dans le chapitre I).

On peut noter également que la valeur du courant optimal est de 300 mA, puisqu'aucune variation significative du taux d'oxydation n'a été observée au-delà de cette valeur. Des observations similaires ont été relevées dans la littérature [1] En effet, toute puissance supplémentaire est inutile car elle provoque une consommation d'énergie électrique par la réaction parasite (III.1) sans apporter une amélioration de la cinétique de dégradation.



III.1.1.2 Détermination des constantes cinétiques apparentes k_{app}

Il est connu depuis 1995 dans la littérature [69], que les radicaux hydroxyles ont une qualité de la non sélectivité d'attaque des molécules organiques et de la réactivité extrêmement élevée avec ces substances. Ils se caractérisent également par une courte durée de vie (quelques nanosecondes), ce qui évite leur accumulation dans la solution.

Par conséquent, la fonction linéaire de l'équation (III.2) ci-dessous permet de déterminer les constantes cinétiques apparentes de la réaction d'oxydation du pyrazinamide par les radicaux $\cdot\text{OH}$ considérée comme réaction de pseudo-premier ordre. Les différentes courbes

représentatives de cette fonction, obtenues pour différentes valeurs de courant sont présentées sur la figure III.3 et les valeurs des k_{app} déterminées à partir de ces droites sont mentionnées dans le tableau III.1.

$$\ln \frac{[antibiotique]_0}{[antibiotique]_t} = k_{app} t \quad (III.2)$$

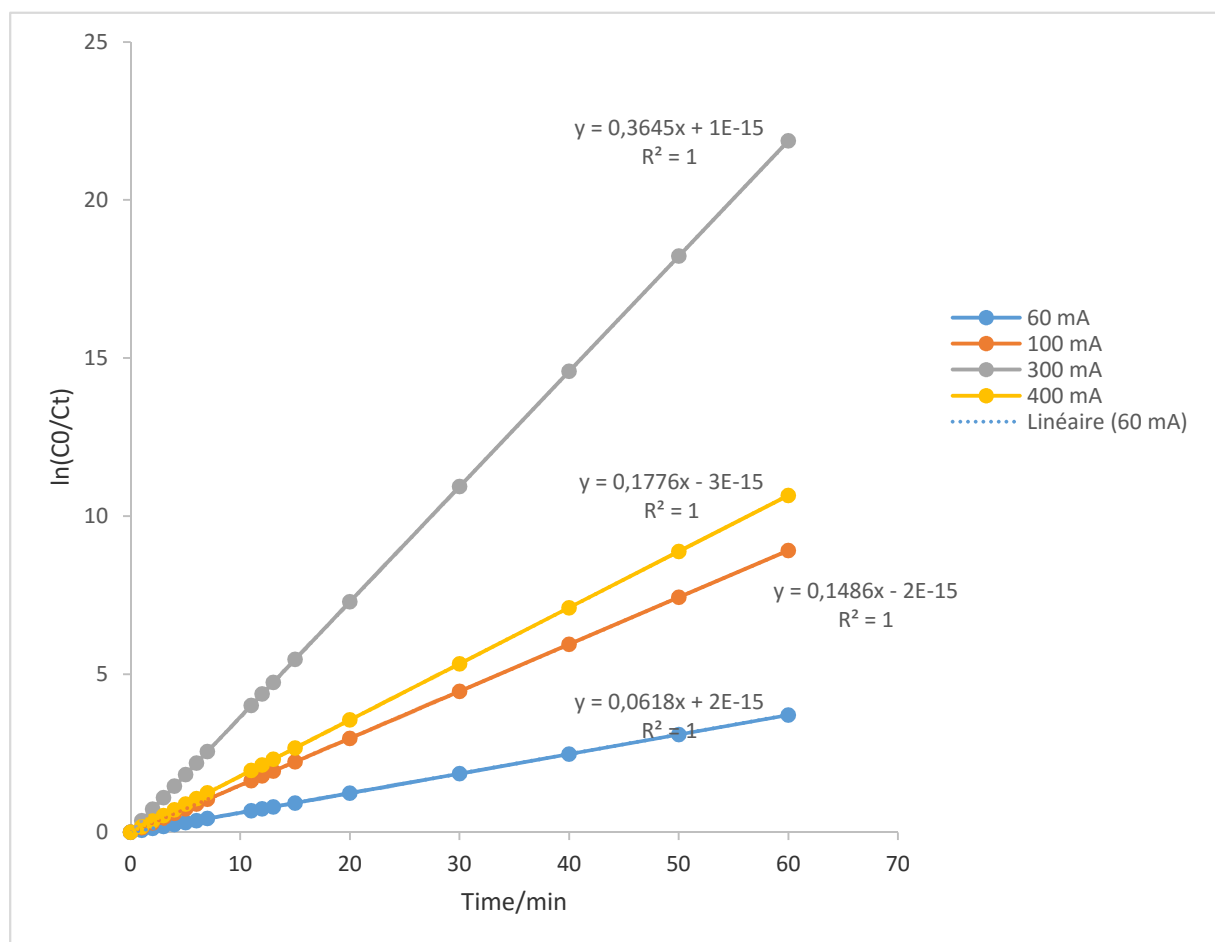


Figure III.3 Evolution de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'électrolyse au cours du traitement EF du pyrazinamide. $[PZA]_0 = 0,34 \text{ mM}$, $V = 200 \text{ ml}$, $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$, $I = 60, 100, 300 \text{ mA}$ et 400 mA .

Tableau III.1 Constantes des vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du pyrazinamide

[PZA] (mM)	[Fe ²⁺] (mM)	I (mA)	$k_{app} * 10^2$ (min ⁻¹)
0,34	0,5	60	6,18
0,34	0,5	100	14,86
0,34	0,5	300	36,45
0,34	0,5	400	17,76

De l'ensemble des résultats de cette étude, nous concluons que :

- Les constantes apparentes dépendent de la valeur de l'intensité du courant appliqué. k_{app} augment avec le courant indiquant une augmentation de la cinétique d'oxydation de l'antibiotique par $\cdot\text{OH}$.
- A partir d'une certaine valeur de courant k_{app} diminue, ce qui s'explique par les réactions compétitives III.1, III.2 et III.3 ci-dessus qui se trouvent favoriser à courant élevé.

II.1.1.3. Phénomène du courant appliqué

Le fait qu'il y a une augmentation de la cinétique de dégradation des antibiotiques, objet de notre étude, avec l'accroissement du courant appliqué peut être interprétée par une génération plus importante des réactifs de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2), suivant les réactions (I-45, chapitre I) et (I-46, chapitre I) [40]. Effectivement, la vitesse de ces dernières reste proportionnelle au courant cathodique de réduction de O_2 et Fe^{2+} selon la seconde loi (dite loi quantitative) de Faraday :

$$m = \frac{M \int I dt}{F \vartheta_e}, \text{ avec } m : \text{masse du produit formé, } M : \text{masse molaire, } I : \text{intensité de courant}$$

(A), t : temps (s), ϑ_e : nombre d'électrons échangés et F : constante de Faraday.

Nous faisons référence aux recherches effectuées par Qiang et al. (2003) [71] et Sirés et al. (2007 a) [71] qui ont pu démontrer que le taux de régénération de Fe^{2+} s'élevait avec

l'augmentation de l'intensité du courant appliqué. Aussi, la supposition de l'augmentation de concentration en peroxyde d'hydrogène avec le courant a également été formulée par Brillas et Casado (2000) [72].

III.1.2 Effet de la concentration initiale en antibiotique

La figure III-4 montre l'évolution de la cinétique de dégradation du pyrazinamide en illustrant la concentration de cet antibiotique en fonction du temps d'électrolyse par le procédé EF. Dans ce cadre, trois électrolytes du pyrazinamide de concentrations 0,22, 0,3 et 0,41 mM ont subi un traitement au courant optimal égal à 300 mA et à une concentration en catalyseur Fe^{2+} de 0,5 mM.

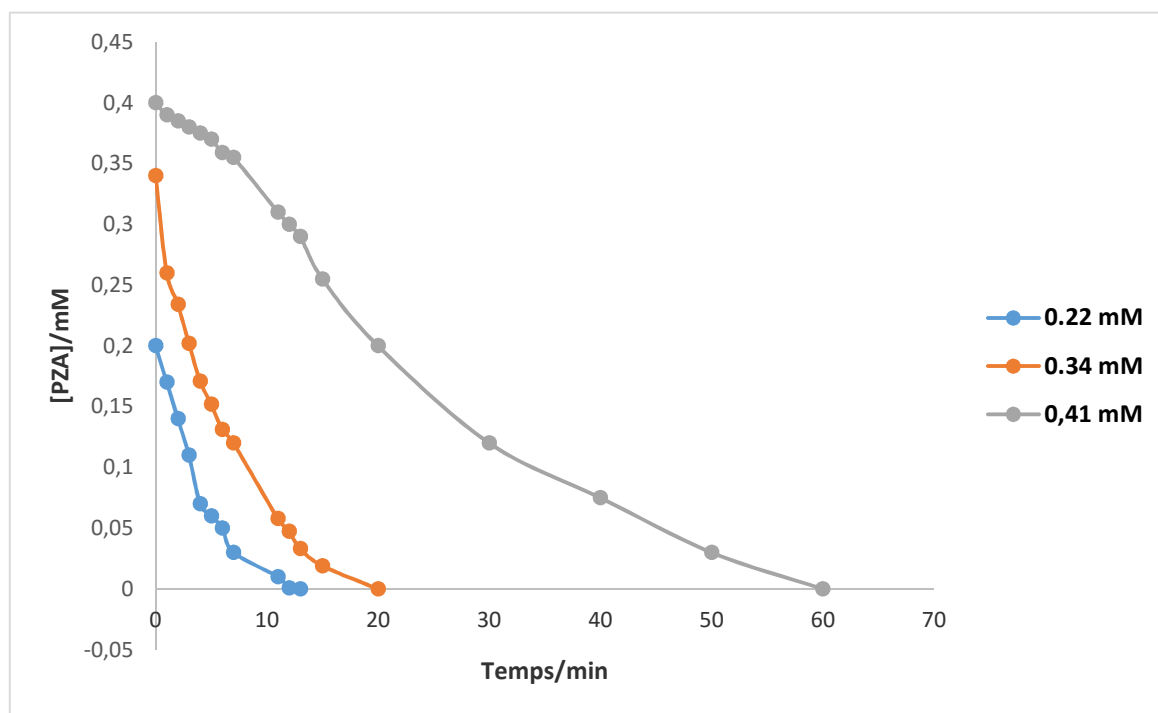


Figure III.4 Cinétique de dégradation du pyrazinamide en fonction de sa concentration initiale lors de son traitement par le procédé électro-Fenton, $V = 200$ ml; $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M; $I = 300$ mA. Anode: Pt.

Dans les trois cas, la concentration diminue exponentiellement au cours de l'électrolyse jusqu'à disparition totale du PZA. A travers ce résultat, on déduit que le procédé électro-Fenton est efficace dans une large gamme de concentration du polluant. Ainsi, la dégradation de 0,22, 0,34, 0,41 mM est complète au bout de 13, 20 et 60 min, respectivement.

On note que le temps d'électrolyse nécessaire pour la dégradation totale de l'antibiotique croît avec l'augmentation de sa concentration. Ce phénomène s'explique par le fait que, l'augmentation supplémentaire de la concentration en pyrazinamide entraîne une augmentation du nombre de collisions entre les molécules de pyrazinamide avec elles-mêmes, néanmoins, la probabilité de collisions entre le pyrazinamide et $\cdot\text{OH}$ diminue comme il a été démontré dans la littérature [73]

III.2 Etude de la dégradation de la gentamicine

Dans le cas de la gentamicine, les résultats déduits des courbes présentées sur la figure III.5 et qui concernent les essais préliminaires de dégradation/minéralisation au cours du traitement EF ont montré que la concentration optimale en catalyseur (Fe^{2+}) est de 0,1 mM pour une concentration initiale en gentamicine : $[\text{Genta}]_0 = 0.1 \text{ mM}$ et courant appliqué : $I = 100 \text{ mA}$.

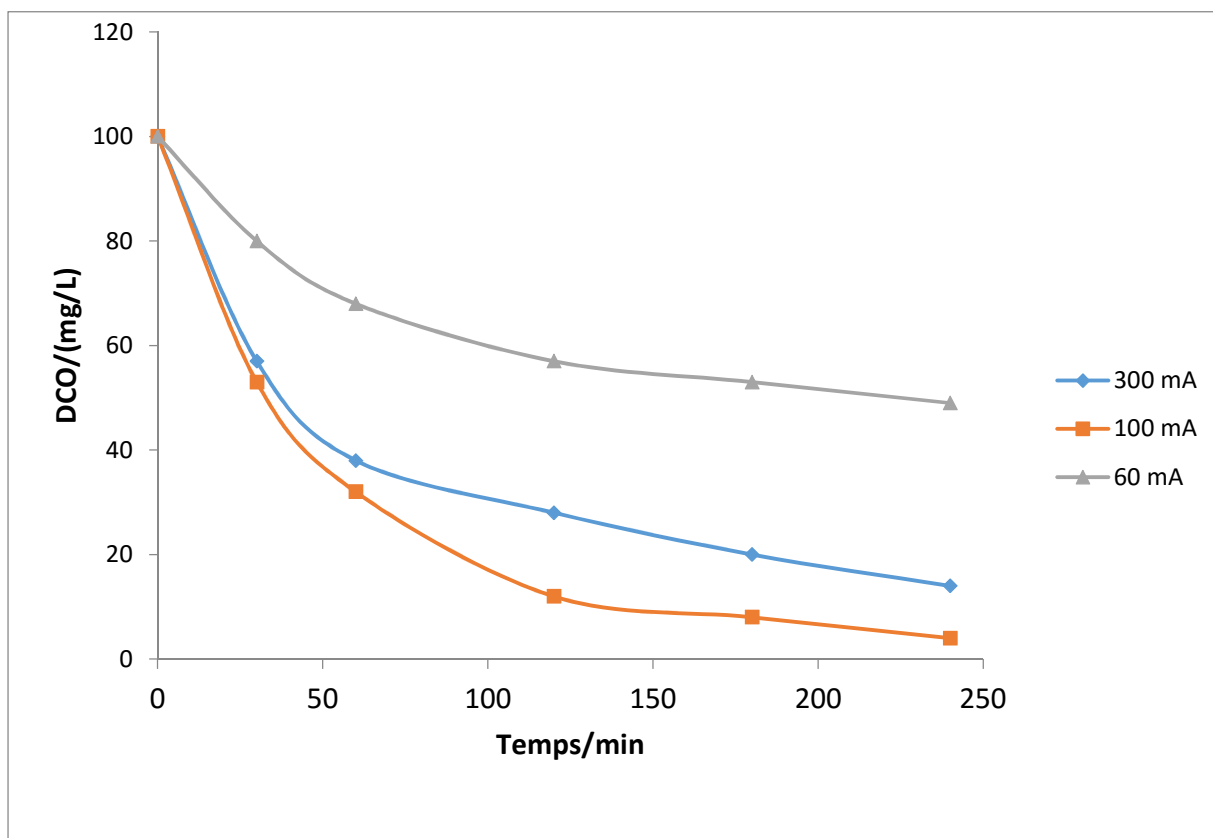


Figure III.5 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine.

$[\text{Genta}]_0 = 0.10 \text{ mM}$, $V=200 \text{ ml}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,05 \text{ M}$.

III.2.1 Effet de l'intensité du courant appliqué

Les courbes donnant la variation de la concentration de la gentamicine au cours de l'électrolyse pour différentes valeurs du courant appliqué sont représentées sur la figure III.6.

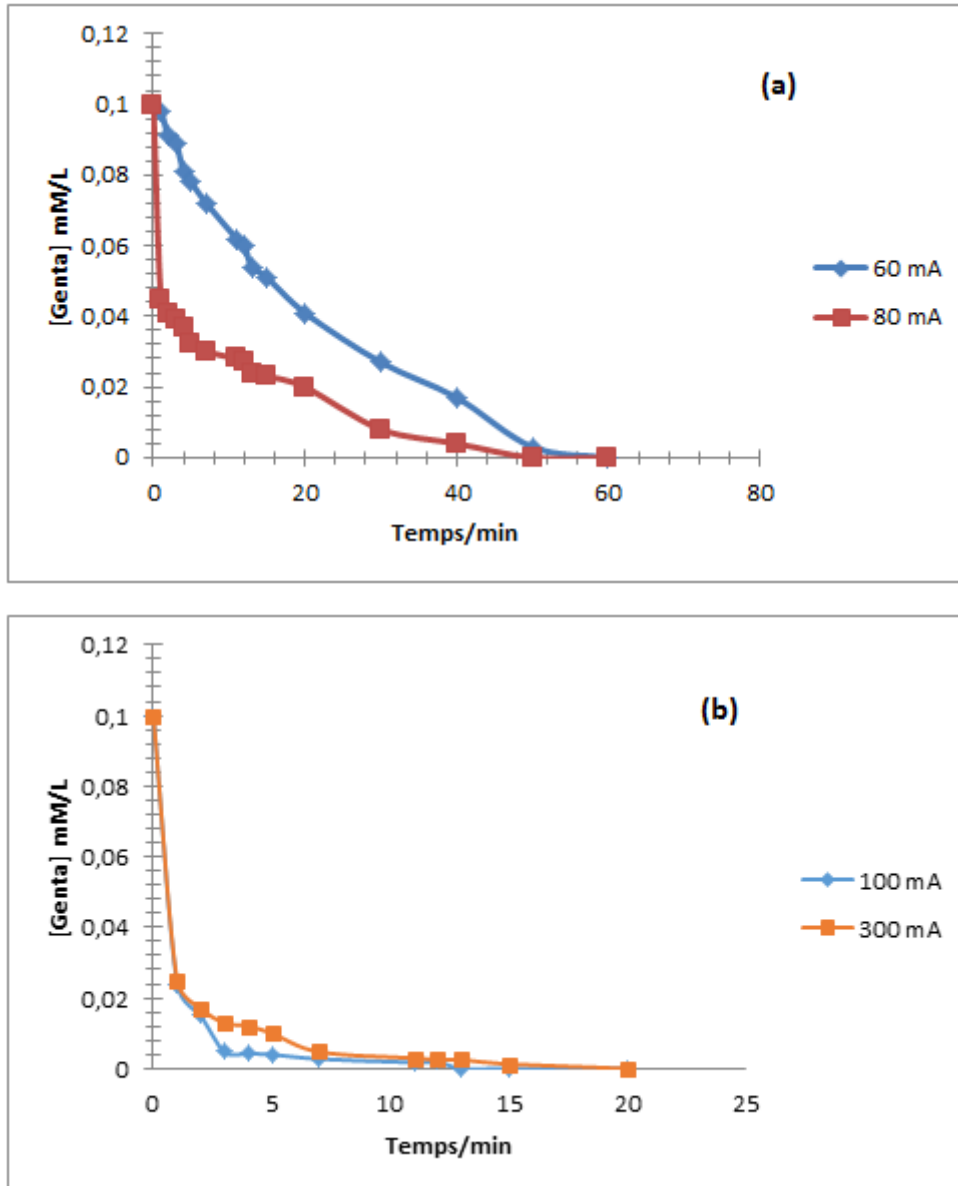


Figure III.6 Cinétique de l'oxydation de la gentamicine lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. $[Genta]_0 = 0,10$ mM; $V = 200$ ml; $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05$ M; (a) $I = 60$ et 80 mA, (b) $I = 100$ et 300 mA.

A travers cette figure, il s'avère que la gentamicine présente un comportement similaire à celui du PZA.

En conséquence, On observe une décroissance exponentielle de la concentration de la gentamicine (Genta) pendant son traitement par électro Fenton.

Le temps du traitement électrolytique pour la disparition complète de la gentamicine est de 60, 20, 13 et 15 min pour $I = 60, 80, 100$ et 300 mA respectivement. Par ailleurs, on note que la cinétique de dégradation de la gentamicine devient lente à un courant appliqué de 100 mA.

Comme nous l'avons signalé précédemment dans le cas de l'étude du pyrazinamide, l'accroissement du taux d'oxydation avec le courant peut être expliquée par l'augmentation de la cinétique des réactions électrochimiques (I-45) et (I-46) menant à une production plus rapide du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) dans la solution à traiter et donc une plus grande quantité de $\cdot\text{OH}$ est générée. Notons aussi que la valeur de l'intensité du courant optimal est de 100 mA, puisqu'aucun changement significative n'a été observée au-delà de cette valeur. Effectivement, toute puissance supplémentaire est inutile car elle provoque une consommation d'énergie électrique par les réactions parasites (III.1, III.2 et III.3) sans apporter une amélioration de la cinétique d'oxydation. Ainsi, une valeur élevée du courant appliqué favorise les réactions secondaires compétitives et réduit ensuite l'efficacité du procédé EF.

Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes cinétiques apparentes k_{app} comme le montre le tableau III.2 ci-dessous.

La détermination des constantes cinétiques apparentes (k_{app}) dans ce cas de la gentamicine a été faite de la même manière que dans le cas du pyrazinamide.

Les courbes représentatives de la fonction $\ln(C_0/C_t) = f(\text{temps d'électrolyse})$ sont présentées sur la figure III.7 et les différentes valeurs de k_{app} sont regroupées dans le tableau III.2.

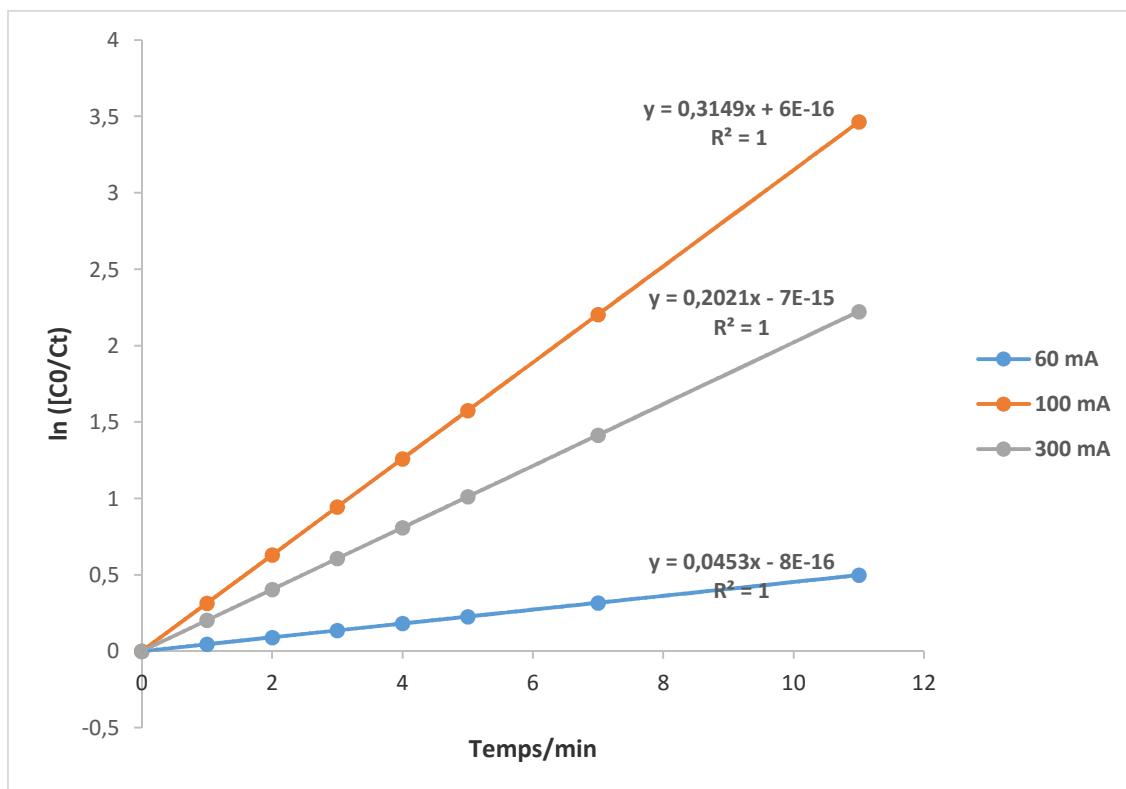


Figure III.7 Evolution de $\ln (C_0/C_t)$ correspondant à la Genta en fonction du temps d'électrolyse. $[Genta]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $V = 200 \text{ ml}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $pH = 3$ $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$, $I = 60, 100, 300 \text{ mA}$.

Tableau III.2 Constantes des vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de la gentamicine

[Genta] mM	[Fe ³⁺] mM	I mA	$k_{app} * 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
0,1	0,1	60	4,53
0,1	0,1	100	31,49
0,1	0,1	300	20,21

Par comparaison des deux études (pyrazinamide et gentamicine), on note que les constantes cinétiques apparentes de ces deux antibiotiques sont du même ordre de grandeur.

III.2.2 Effet de la concentration initiale en antibiotique

De la même manière que dans le cas du PZA, nous avons étudié la dégradation de la gentamicine à différentes concentrations initiales par le procédé EF. La figure III.8 illustre l'évolution de sa cinétique de dégradation en fonction de la durée de traitement à courant constant égal à 100 mA.

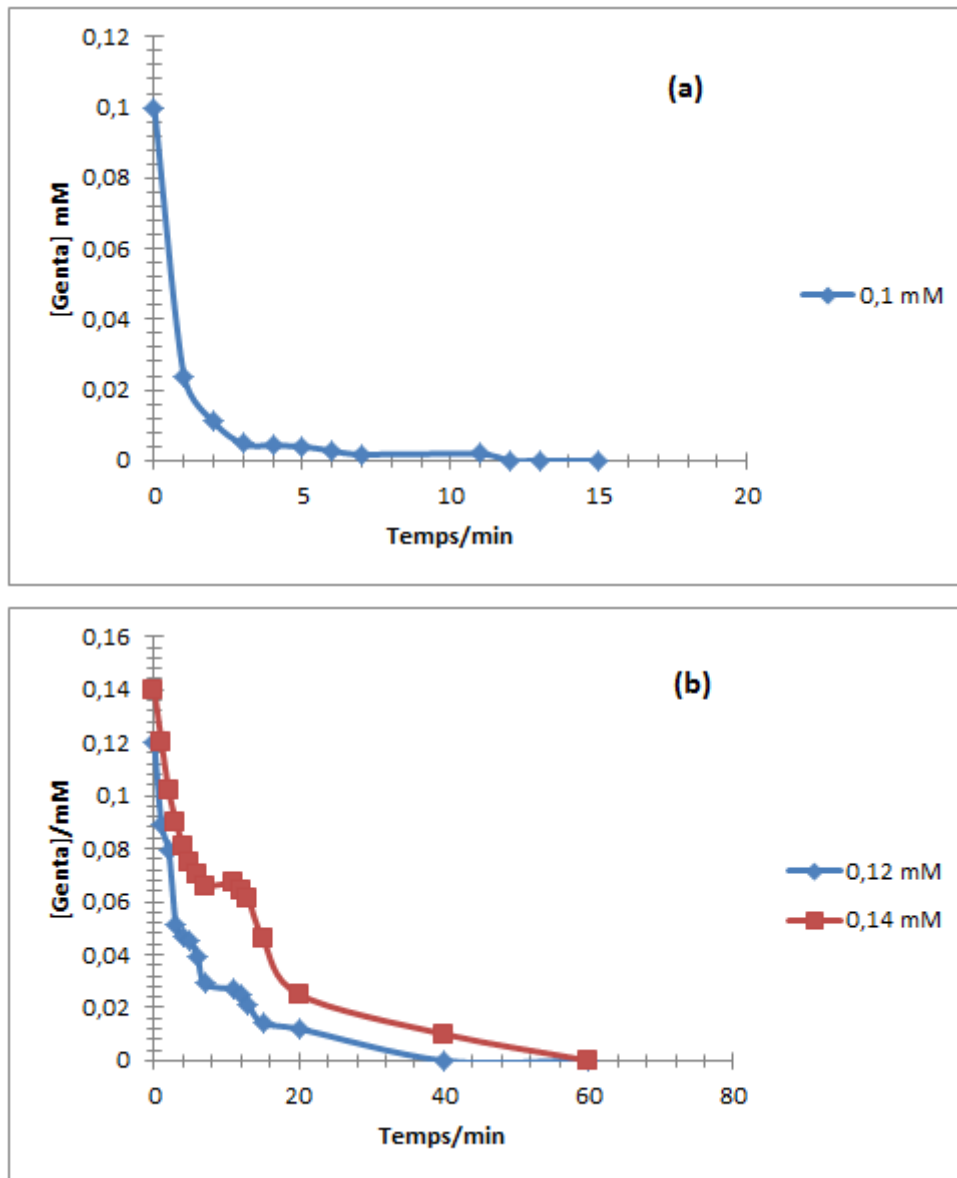


Figure III.8 Cinétique de dégradation de la gentamicine en fonction de sa concentration initiale lors de son traitement par le procédé électro-Fenton. $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 200 \text{ ml}$; $[Genta]_0 = \text{(a) } 0,10, \text{(b) } 0,12 \text{ et } 0,14 \text{ mM}$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$; $I = 100 \text{ mA}$

Dans les trois cas, la concentration diminue rapidement et exponentiellement au cours du traitement EF jusqu'à disparition totale de la Genta. Ainsi, on conclut que cette électrolyse est efficace dans une gamme bien définie de concentration en polluant. A ce propos, la

dégradation de 0,1, 0,12 et 0,14 mM est complète au bout de 13, 40 et 60 min, respectivement. La concentration de 0.1 mM est donc la valeur optimale. On peut expliquer que, dans ce cas, l'augmentation supplémentaire de la concentration en gentamicine entraîne une augmentation du nombre de collisions entre les molécules de la gentamicine avec elles-mêmes, cependant, la probabilité de collisions entre la gentamicine et $\cdot\text{OH}$ diminue.

III.3 Etude par CLHP. Mise en évidence des intermédiaires réactionnels

III.3.1 Cas du pyrazinamide

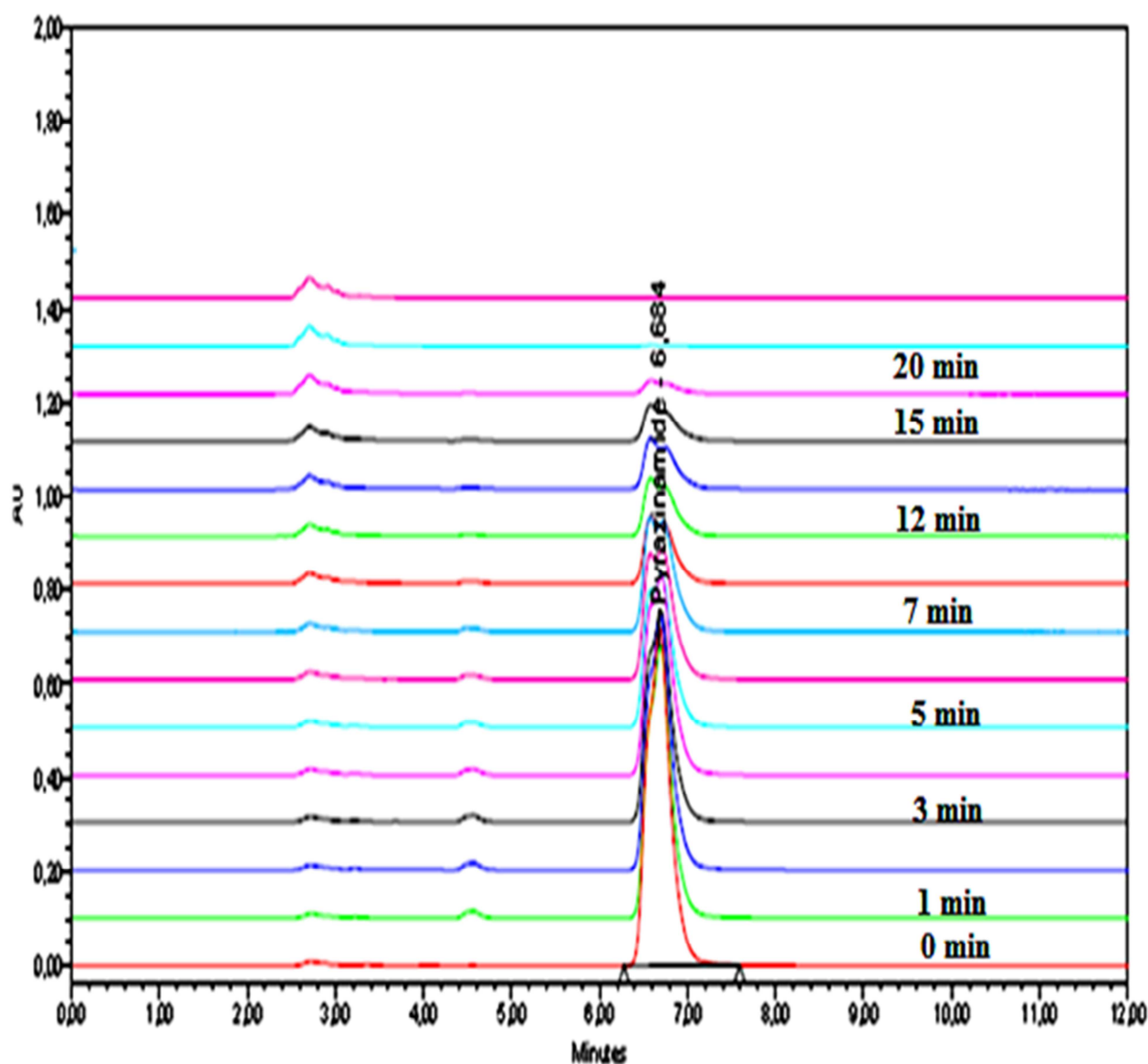


Figure III.9 Chromatogramme montrant l'évolution du pyrazinamide et de ses intermédiaires pendant les 20 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{PZA}]_0 = 0,34 \text{ mM}$, $I = 300 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$, $V = 200 \text{ ml}$

Le suivi de la dégradation du pyrazinamide lors de son oxydation par le procédé électro-Fenton a été effectué par la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à des échantillons prélevés au cours des 20 premières minutes d'électrolyse. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure III.9. Le traitement par EF a été effectué dans les conditions expérimentales optimales du courant appliqué et de la concentration en catalyseur (Fe^{2+}) définies précédemment et qui sont respectivement 300 mA et 0,5 mM. La concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 est de 0.05 M et la concentration initiale en pyrazinamide est de 0,34 mM.

La figure III.9 montre la disparition progressive du pyrazinamide et la formation d'un certain nombre de produits intermédiaires. Ceci montre que la dégradation de la molécule du pyrazinamide mène à la formation des sous-produits. Nous n'avons pas pu déterminer ces intermédiaires réactionnels par cette technique de CLHP par manque de standard. Cependant, leur identification sera réalisée par la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL- SM/SM) dans le chapitre IV.

III.3.2 Cas de la gentamicine

La mise en évidence des produits intermédiaires formés lors de la dégradation de la gentamicine par le procédé électro-fenton a été effectuée de la même manière que celle du pyrazinamide décrite précédemment.

Les résultats ainsi obtenus sont illustrés sur la figure III.10.

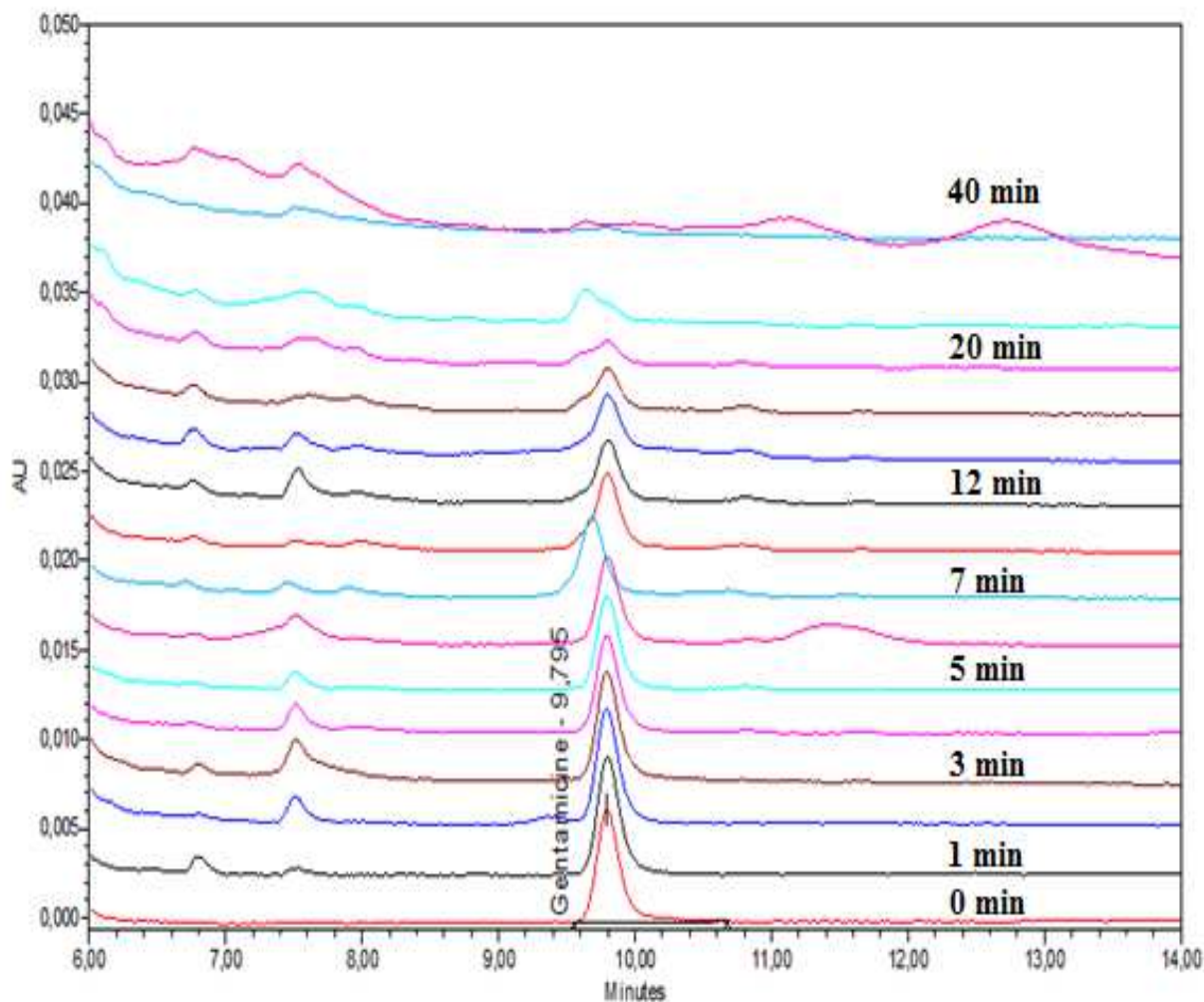


Figure III.10 Chromatogramme montrant l'évolution de la gentamicine et de ses intermédiaires pendant les 40 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mM}$, $[\text{Genta}]_0 = 0,10 \text{ mM}$, $I = 60 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$, $V = 200 \text{ ml}$

Le chromatogramme de la figure III.10 montre une disparition progressive de la molécule de départ (gentamicine) pendant les 13 premières minutes et la formation d'un certain nombre d'intermédiaires. La concentration de ces derniers atteint une valeur maximale puis diminue jusqu'à disparition totale. L'identification de ces intermédiaires réactionnels sera réalisée par la CL-SM/SM dans le chapitre IV.

Conclusion

Nous venons donc d'étudier la dégradation du pyrazinamide et de la gentamicine en appliquant le procédé électro-Fenton. En effet, Nous avons relevé les valeurs optimales des paramètres expérimentales influant la dégradation de ces deux antibiotiques.

Nous avons constaté que le pyrazinamide se dégrade totalement au bout de 20 min de traitement par procédé électro-Fenton en adoptant une intensité de courant optimale de 300 mA. Quant à la gentamicine sa dégradation est totale au bout de 13 min pour l'intensité de courant optimal de 100 mA.

Par ailleurs, nous avons procédé par étudier l'influence de la concentration initiale des deux antibiotiques, ainsi, pour le PZA, la dégradation de 0,22, 0,34, 0,41 mM est complète au bout de 13, 20 et 60 min, respectivement. Quant à la Genta la dégradation de 0,1, 0,12 et 0,14 mM est complète au bout de 13, 40 et 60 min, respectivement.

Ensuite, les chromatogrammes de la CLHP des deux antibiotiques montrent la disparition progressive des deux antibiotiques et la formation d'un certain nombre de produits intermédiaires.

CHAPITRE IV :

**Minéralisation des antibiotiques pyrazinamide et
gentamicine par le procédé électro-Fenton.
Étude cinétique et identification des intermédiaires
réactionnels**

Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'étude de la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine par le procédé électro-Fenton, les séries de mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales définies précédemment dans le chapitre III pour l'étude de la dégradation de ces deux antibiotiques.

Les électrolyses ont été effectuées à courant contrôlé et à température ambiante (20 °C environ) dans une solution électrolytique contenant Na₂SO₄ (0,05 M) comme sel de fond et le pH du milieu réactionnel est fixé à 3 environ.

Dans ces conditions expérimentales optimales, nous avons examiné l'effet de l'intensité du courant appliqué, de la concentration en catalyseur et de la concentration initiale en antibiotique sur la minéralisation des deux antibiotiques considérés.

L'évolution de la minéralisation est suivie par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) qui renseigne sur la réduction de la charge organique totale au fur et à mesure de l'électrolyse de la solution traitée.

Les intermédiaires réactionnels stables générés au cours de l'électrolyse ont été identifiés par la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM/SM)

IV.1 Etude de la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine

Pour étudier la minéralisation de ces deux antibiotiques nous avons eu recours à la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Cette technique permet d'évaluer toute matière organique présente en solution au cours du traitement EF.

Ces mesures de DCO permettent de mettre en évidence l'efficacité de minéralisation du procédé EF, comme il est connu dans la littérature [70].

Les DCO théoriques (DCO_{théo}) peuvent être calculées en considérant les réactions décrites dans le chapitre II : réaction II-1 ($C_5H_5N_3O + 19/2 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 3 HNO_3 + H_2O$) dans le cas du PZA et réaction II-2 ($C_{21}H_{43}N_5O_7 + 69/2 O_2 \rightarrow 21 CO_2 + 5 HNO_3 + 19 H_2O$) dans le cas de la Genta.

Les valeurs de DCO_{théo} calculées dans le chapitre II sont 92 mg O₂/L pour le PZA à une concentration de 0,34 mM et 110 mg O₂/L pour la Genta à une concentration 0,1 mM. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées expérimentalement dans la suite de cette étude.

L'électrolyse de la solution considérée s'accompagne d'une diminution progressive de la DCO en fonction du temps et nous informe sur l'évolution de la minéralisation.

Dans cette étude, nous avons ajusté par ajout de H_2SO_4 le pH de la solution à 3, (valeur optimale dans le processus EF) et nous avons examiné l'effet de l'intensité du courant appliqué, de la concentration en catalyseur et de la concentration initiale en antibiotique sur la minéralisation des deux antibiotiques considérés.

IV.1.1 Effet de l'intensité du courant appliqué

L'influence de la valeur du courant appliqué sur l'évolution de la minéralisation a été étudiée pour une concentration donnée en antibiotique et en gardant la concentration en catalyseur (Fe^{2+}) constante et égale à 0.1 mM.

IV.1.1.1 Cas du pyrazinamide

Les courbes représentatives de la fonction $DCO = f$ (temps d'électrolyse) au cours du traitement EF du pyrazinamide pour différentes valeurs de l'intensité courant appliqué sont présentées sur la figure IV.1 suivante.

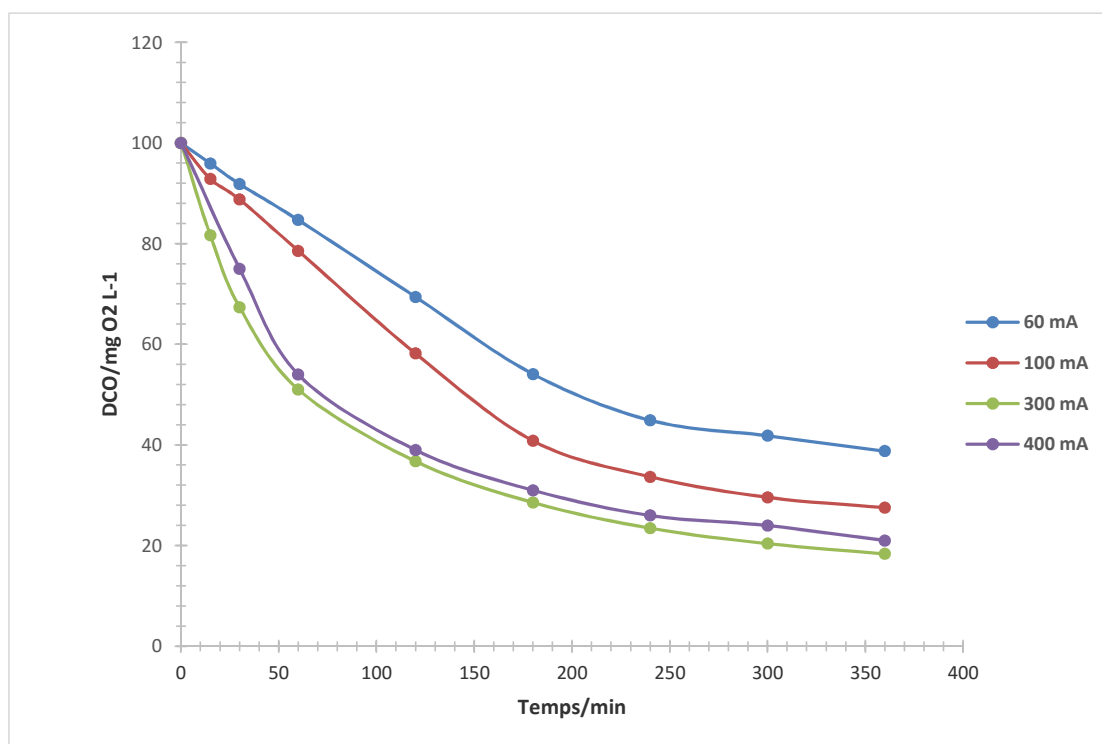


Figure IV.1 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide.

$[PZA]_0 = 0,34 \text{ mM}$, $V=200 \text{ ml}$, $[Fe^{2+}]=0,10 \text{ mM}$, $pH=3$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$.

A l'aide des courbes de cette figure, nous avons pu déterminer les taux de minéralisation obtenus après 6 heures d'électrolyse à différents courants appliqués. Les résultats ainsi trouvés sont regroupés dans le tableau IV.1 suivant.

Tableau IV.1 Pourcentage de DCO éliminée (taux de minéralisation) en fonction de l'intensité du courant imposé.

Courant appliqué (mA)	Taux de minéralisation (abattement)
60	62 %
100	73 %
300	82 %
400	79 %

Ces résultats montrent que :

- le taux d'abattement de la DCO, c'est-à-dire le taux de minéralisation, augmente lorsque le courant appliqué augmente de 60 à 300 mA. L'augmentation du taux d'abattement de la DCO avec l'augmentation du courant appliqué à une valeur optimale s'explique par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques (I-45 et I-46, chapitre I) conduisant à une génération plus rapide des réactifs de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) dans le milieu réactionnel et par conséquent une quantité plus importante des radicaux $\cdot\text{OH}$;
- au-delà de $I = 300$ mA l'augmentation du courant appliqué n'a aucun effet positif sur l'abattement de la DCO, ce phénomène s'explique par la surconsommation de l'énergie électrique par les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu à courant élevé comme la réduction électrochimique de O_2 (avec échange de 4 e^-) conduisant à la formation de H_2O (réaction III-2, chapitre III) et limitant ainsi la formation du réactif de Fenton H_2O_2 , réduction de O_2 avec échange de 2 e^- (réaction I- 45, chapitre I), l'augmentation de la formation de H_2 à la cathode (réaction III-1 du chapitre III) et l'oxydation de H_2O_2 à l'anode (réaction III-3 du chapitre III).

En conséquence, dans les conditions expérimentales où l'on opère, le courant appliqué de 300 mA semble être la valeur optimale pour une minéralisation maximale.

Pour éclaircir l'effet de courant appliqué sur la minéralisation de la solution du pyrazinamide traitée par le procédé EF, nous avons suivi l'évolution de l'efficacité du courant instantané (ECI) au cours de l'électrolyse pour les différents courants appliqués (figure IV.2).

Il est à signaler que les valeurs de l'ECI ont été calculées à partir de l'équation II. 1 décrite dans le chapitre II.

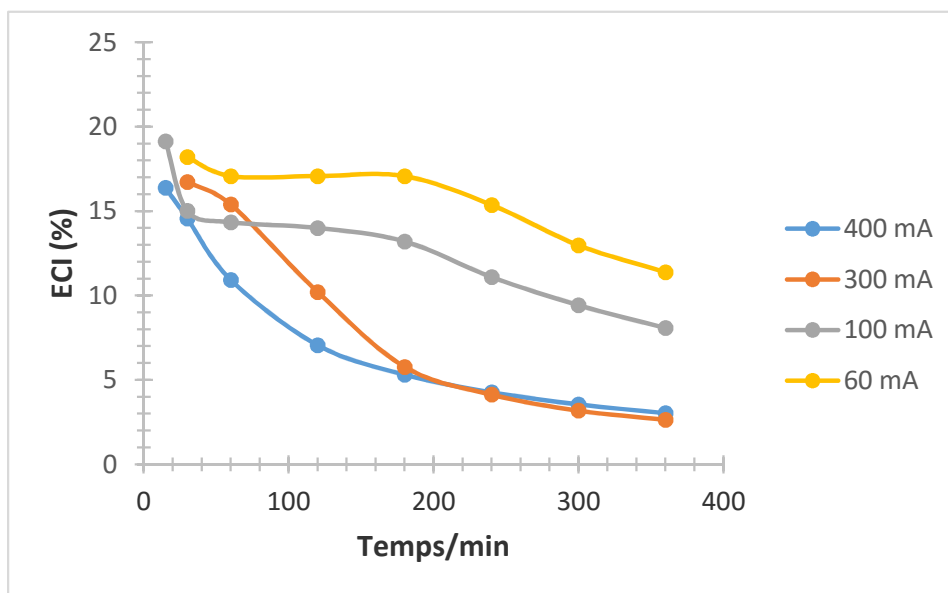


Figure IV.2 Evolution de l'efficacité du courant instantanée (ECI) durant le traitement électro-fenton du pyrazinamide (0,34 mM)

Cette figure montre que les meilleures valeurs de l'ECI% ont été obtenues pour 60 et 100 mA, atteignant respectivement 17,08% et 14,35% à 60 min.

On note aussi que l'ECI diminue avec l'augmentation de temps d'électrolyse d'une part et du courant appliqué d'autre part. Comme il a été démontré dans de nombreuses études [74-78] dans la littérature, ce phénomène est lié d'une part, à la diminution progressive, au cours de l'électrolyse, de la concentration de produits aromatiques qui sont dégradés en produits aliphatiques à courtes chaînes carbonées qui résistent à la minéralisation car ils sont beaucoup moins réactifs avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ [77,78] et d'autre part, à l'amélioration des réactions parasites ($2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ réaction III-1 du chapitre III) et ($\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$ réaction I-47 du chapitre I) qui deviennent dominantes à courant élevé [72-74].

Les résultats de cette étude montrent que l'augmentation du courant de 60 à 400 mA, même si elle accélère la vitesse de minéralisation, a peu d'effet sur les taux de minéralisation. Par conséquent, à la lumière des résultats de l'ECI, on peut dire que le traitement du pyrazinamide est plus avantageux pour un courant faible de 60 mA, par réduction des surconsommations énergétiques inutiles.

IV.1.1.2 Cas de la gentamicine

La minéralisation par traitement électro-Fenton des solutions aqueuses de la gentamicine a été suivie par mesure de la DCO (fig. IV.3 ci-dessous).

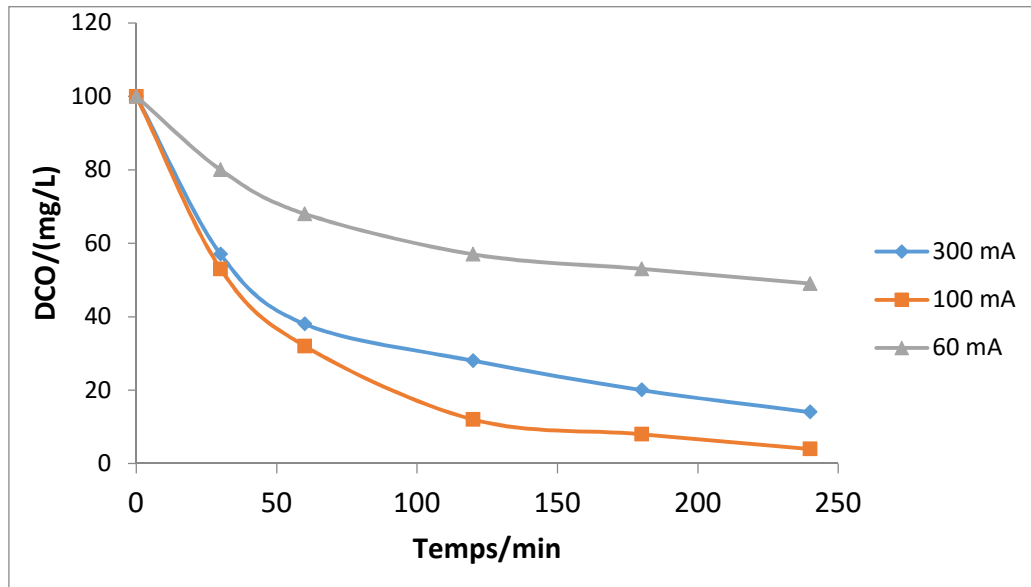


Figure IV.3 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse à différents courants appliqués lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine.

$[Genta]_0 = 0,10 \text{ mM}$, $V=200 \text{ ml}$, $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mM}$, $pH=3$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$.

Par ailleurs, notons que pour un temps de traitement électrolytique donné, le taux d'abattement de la DCO croît lorsque le courant appliqué augmente de 60 à 300 mA. Cependant, la hausse du courant au-delà de 100 mA n'a apporté aucun effet positif sur les taux d'abattement de la DCO. En effet, après 4 h d'électrolyse, les taux de minéralisation trouvés (tableau IV. 2) sont de 51, 96, et 86% pour $I = 60, 100$ et 300 mA respectivement. Pour 300 mA, ce taux étant inférieure à celle de 100 mA. Ainsi, La valeur de 100 mA constitue le courant optimal pour minéraliser la gentamicine et ces produits intermédiaires de l'eau. En addition, dans les conditions expérimentales (courant élevé et temps d'électrolyse long), les deux réactions parasites ($2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$ (II.2.4) et $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (II.2.4) données ci-dessus) deviennent dominantes [46].

Tableau IV.2 Pourcentage de DCO éliminée (taux de minéralisation) en fonction de l'intensité du courant imposé

Courant appliqué (mA)	Taux de minéralisation (abattement)
60	51 %
100	96 %
300	86 %

Pour comprendre ce phénomène, l'efficacité instantanée du courant (ECI%) a été calculée en fonction du temps de traitement (fig. IV.4).

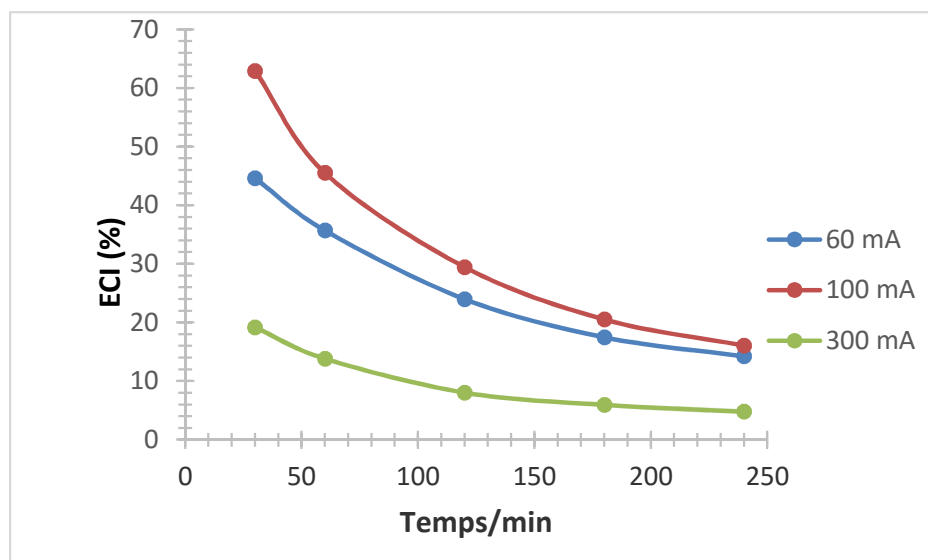


Figure IV.4 Evolution de l'efficacité du courant instantanée durant le traitement électro-fenton de la gentamicine (0,10 mM)

Les meilleures valeurs de l'ECI% ont été obtenues pour 60 et 100 mA, atteignant respectivement 35% et 45% à 60 min et on aboutit à la même constatation que celle du pyrazinamide.

Par conséquent, l'efficacité la plus faible est obtenue pour le courant le plus élevé (300 mA). L'augmentation de courant de 60 à 300 mA, même si elle accélère la vitesse de minéralisation, a peu d'effet sur les taux de minéralisation. Par conséquent, le traitement de la

gentamicine est plus avantageux pour un courant faible de 60 mA que 100 ou 300 mA, par réduction des surconsommations énergétiques intitules dues aux réactions parasites qui peuvent avoir lieu à courant élevé.

IV.1.2 Effet de la concentration du catalyseur Fe^{2+}

Nous avons étudié dans cette partie l'influence de la concentration du catalyseur Fe^{2+} sur la cinétique de minéralisation des deux antibiotiques considérés. Des solutions aqueuses de 0,34 mM du PZA et 0,10 mM de la Genta ont été électrolysées séparément à des intensités de courant de 300 mA et 100 mA (valeurs de courant optimale définies précédemment) respectivement.

IV.1.2.1 Cas du pyrazinamide

Les courbes représentatives de la fonction $DCO = f(\text{temps d'électrolyse})$ pour différentes valeurs de concentration en catalyseur sont présentées sur la figure IV.5 suivante :

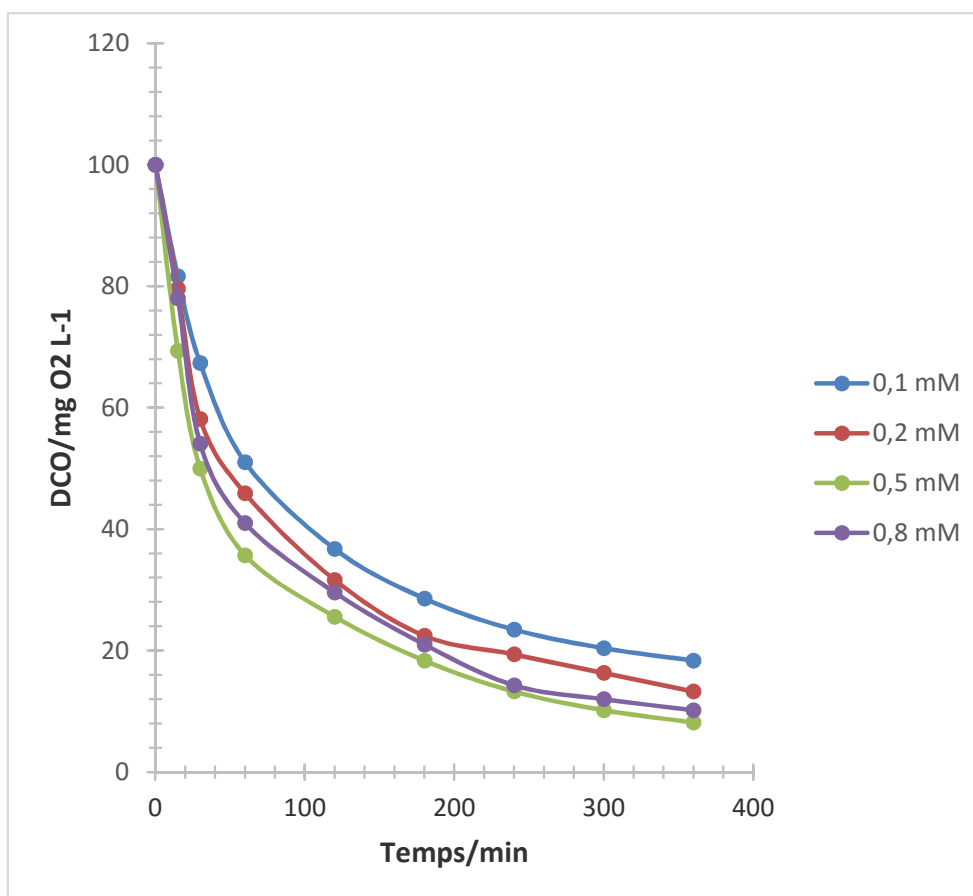


Figure IV. 5 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse du pyrazinamide.

$[PZA]_0=0,34 \text{ mM}$, $V=200 \text{ ml}$, $[Fe^{2+}]=0,1-0,8 \text{ mM}$, $pH=3$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $I=300 \text{ mA}$.

On note que les taux d'abattement de la DCO, c'est-à-dire les taux de minéralisation du pyrazinamide par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, prennent des valeurs élevées en augmentant la concentration en catalyseur Fe^{2+} de 0,1 à 0,5 mM. Mais, après cette dernière concentration (0,5 mM), l'ajout du catalyseur n'a aucun effet significatif sur la minéralisation. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à concentration élevée, les ions Fe^{2+} réagissent avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ selon la réaction ($\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (4)) comme il a été démontré dans de nombreuses études dans la littérature [46]. Cette réaction compétitive consomme une partie des radicaux $\cdot\text{OH}$ et par conséquent, on assiste à une diminution de la cinétique de minéralisation du pyrazinamide.

On peut conclure sur la base de ces résultats que la concentration du catalyseur (ici Fe^{2+}) est très significative dans le procédé de traitement électro-Fenton [44].

IV.1.2.2 Cas de la gentamicine

Sur la figure IV.6, nous avons présenté la courbe illustrant la fonction $\text{DCO} = f(\text{temps d'électrolyse})$ et ceci pour différentes concentrations en catalyseur.

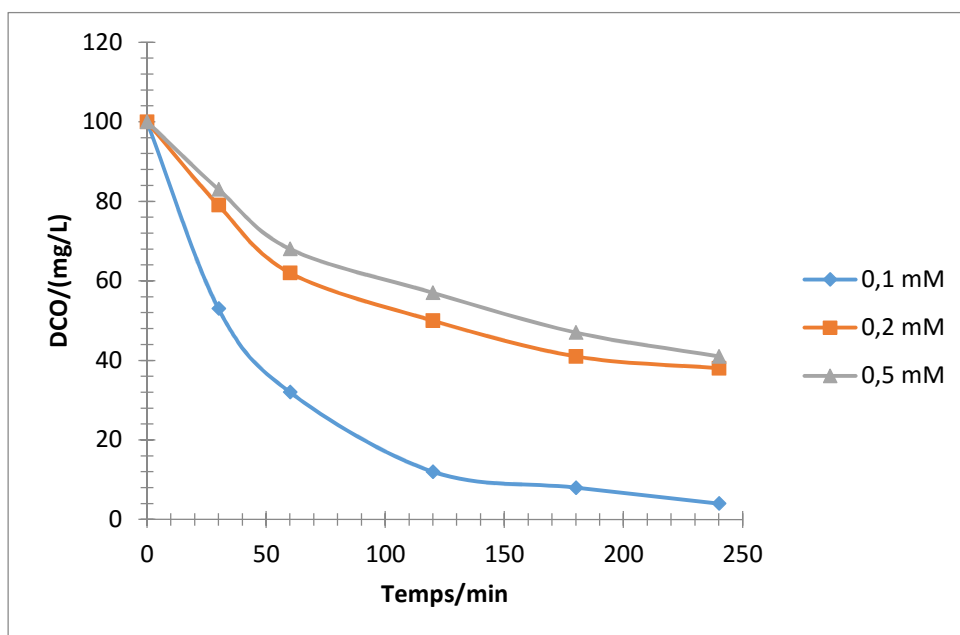


Figure IV.6 Evolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration en fer lors du traitement par électro-Fenton d'une solution aqueuse de la gentamicine.

$[Genta]_0=0,1 \text{ mM}$, $V=200 \text{ ml}$, $[\text{Fe}^{2+}]=0,1-0,5 \text{ mM}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,05 \text{ M}$, $I=100 \text{ mA}$.

L'effet de la concentration en catalyseur sur la minéralisation de la gentamicine par les radicaux $\cdot\text{OH}$ est similaire au cas du pyrazinamide. En effet, l'augmentation de la quantité du

catalyseur Fe^{2+} favorise la production des radicaux $\cdot OH$ (selon la réaction de Fenton $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + Fe^{3+} + H_2O$ (à pH 3)) et par conséquent la minéralisation se trouve favorisée. Par l'introduction de fortes quantités de Fe^{2+} , la réaction ($Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (4)) entre en compétition avec la réaction de minéralisation de la gentamicine et la cinétique de cette dernière réaction se trouve diminuée.

IV.3. Effet de la concentration initiale en antibiotique

➤ Cas du pyrazinamide

L'efficacité du procédé électro-Fenton EF a été examinée pour différentes concentrations initiales en antibiotique dans les conditions optimales définies précédemment : intensité de courant appliqué : 300 mA, concentration en catalyseur Fe^{2+} : 0,5 mM et pH du milieu réactionnel : 3.

Le suivi des DCO au cours de l'électrolyse (figure IV.7) a démontré que le procédé EF reste applicable dans une large gamme de concentration (0,22 – 0,41 mM)

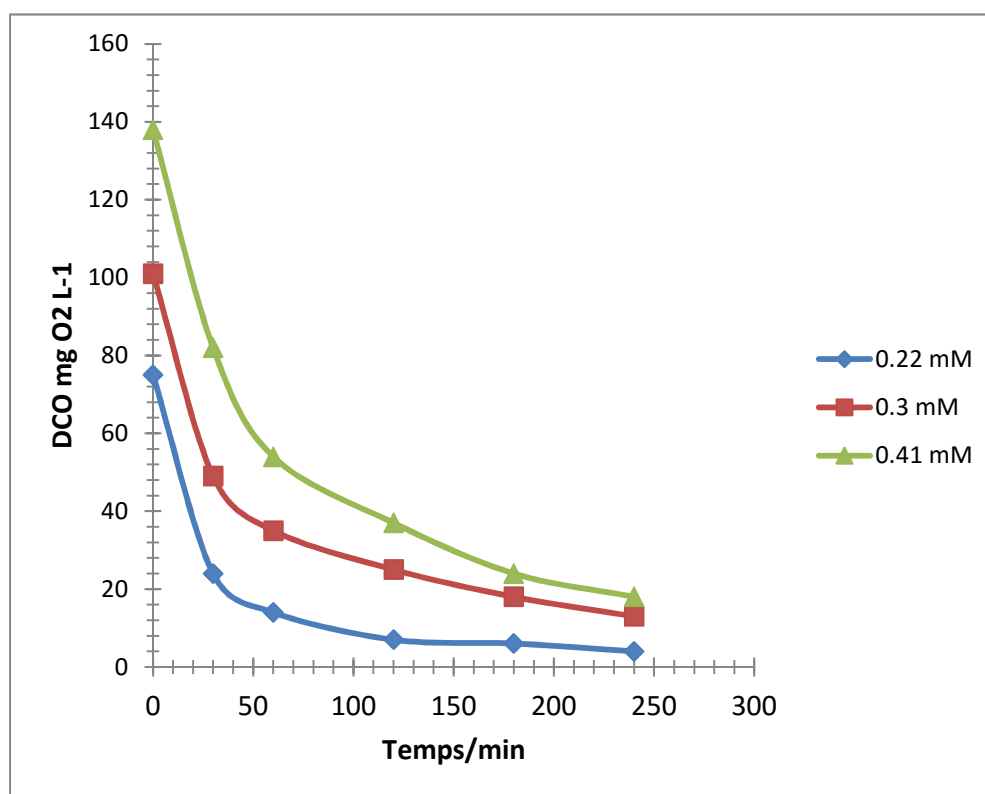


Figure IV.7 Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton du pyrazinamide. $[PZA]_0 = 0,22, 0,3, 0,41$ mM; $V = 200$ ml; $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0,05$ M; $I = 300$ mA.

Dans tous les cas, le taux de minéralisation augmente en fonction du temps et il atteint 94%, 87% et 86% respectivement pour les concentrations 0,22, 0,30, 0,41 mM en antibiotique après 4 heures d'électrolyse.

Par ailleurs, nous remarquons qu'une augmentation supplémentaire de la concentration initiale du pyrazinamide provoque une diminution de l'efficacité du processus EF qui se manifestera par un retard de la minéralisation. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à concentration élevée, le nombre de collisions entre les molécules d'antibiotique avec elles-mêmes augmente, tandis que la probabilité de collisions entre ces molécules et les radicaux $\cdot\text{OH}$ diminue comme il a été démontré dans la littérature [73].

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons examiné l'efficacité de courant instantané (ECI) au cours de l'électrolyse pour ces différentes concentrations en antibiotique (fig. IV.8) :

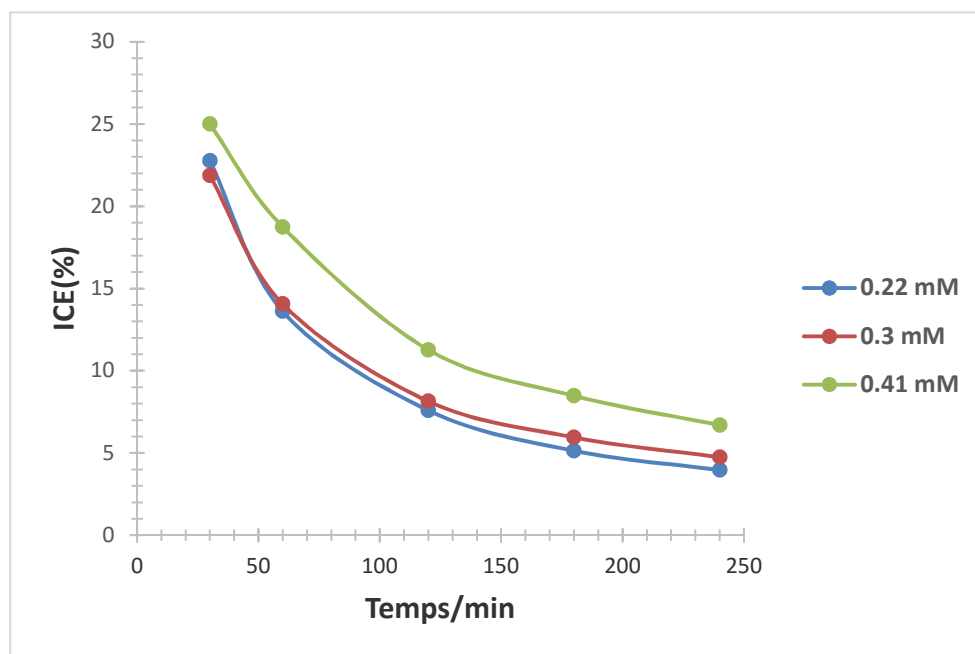


Figure IV.8 Changement de l'efficacité du courant instantané le long du processus électro-Fenton à différentes concentrations initiales du pyrazinamide.

Cette figure montre qu'une concentration élevée du pyrazinamide provoque une augmentation de l'ECI. Ceci est dû à la disponibilité élevée des molécules du pyrazinamide qu'une vitesse de réaction plus rapide a apparemment été atteinte dans la solution entre ces molécules et $\cdot\text{OH}$.

Les valeurs de l'ECI les plus élevées ont été observées au cours des 30 premières minutes pour les trois concentrations, et après cette étape, l'ECI chute lentement. Ce qui signifie que les

sous-produits formés au cours de cette première période sont plus facilement oxydés par $\cdot\text{OH}$ que les autres intermédiaires formés par la suite. En effet, et comme il est connu dans la littérature [77,78], qu'au début du traitement, la solution contient essentiellement de produits aromatiques qui sont facilement oxydables par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Ces produits aromatiques se dégradent par la suite en produits aliphatiques qui sont connus par leur résistance relativement élevée à l'oxydation par ces radicaux $\cdot\text{OH}$.

➤ Cas de la gentamicine

La minéralisation par le procédé EF a été analysé (figure IV.9), en utilisant différentes concentrations initiales de la gentamicine (0,1, 0,12 et 0,14 mM), dans les mêmes conditions optimales définies précédemment : intensité de courant de 100 mA, 0,1 mM de Fe^{2+} et $\text{pH} = 3$ et $t = 4$ heures d'électrolyse).

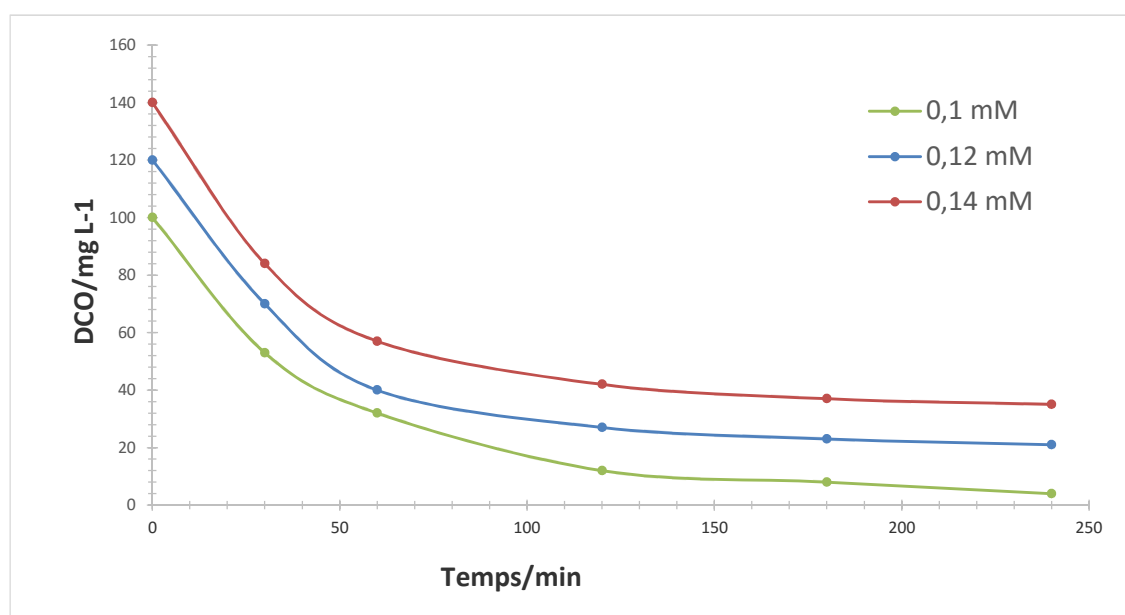


Figure IV.9 Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton de la gentamicine. $[\text{Genta}]_0 = 0,1, 0,12$ et $0,14$ mM; $V = 200$ ml; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$ M; $I = 100$ mA.

Les taux de minéralisation calculés sont de 96%, 83% et 75% respectivement pour les concentrations 0,1, 0,12 et 0,14 mM considérées.

Le taux de minéralisation a été plus élevé à des concentrations plus faibles si l'on compare, par exemple, la courbe de 0.1 mM à 0.12 mM. A ce niveau nous constatons les mêmes déductions à l'instar du pyrazinamide concrétisées par une élévation supplémentaire de la concentration de la gentamicine provoque un retard des processus dû à l'augmentation du nombre de collisions entre les molécules d'antibiotiques avec elles-mêmes alors que la probabilité de collisions entre l'antibiotique et $\cdot\text{OH}$ diminue.

Par ailleurs, la Figure IV.10 ci-dessous montre l'efficacité instantanée du courant pour chaque concentration sachant qu'une concentration élevée de l'antibiotique provoque une augmentation de l'ECI. Cet état de fait démontre qu'une vitesse de réaction plus rapide a apparemment été atteinte dans la solution entre les molécules de la gentamicine et les radicaux $\cdot\text{OH}$, compte tenu de la disponibilité élevée de ces molécules à forte concentration. A cet égard, les réactions compétitives sont devenues plus lentes et plus $\cdot\text{OH}$ peut interagir avec des molécules de la gentamicine. En effet, pour les concentrations plus élevées en antibiotique, on observe des ECI plus élevées.

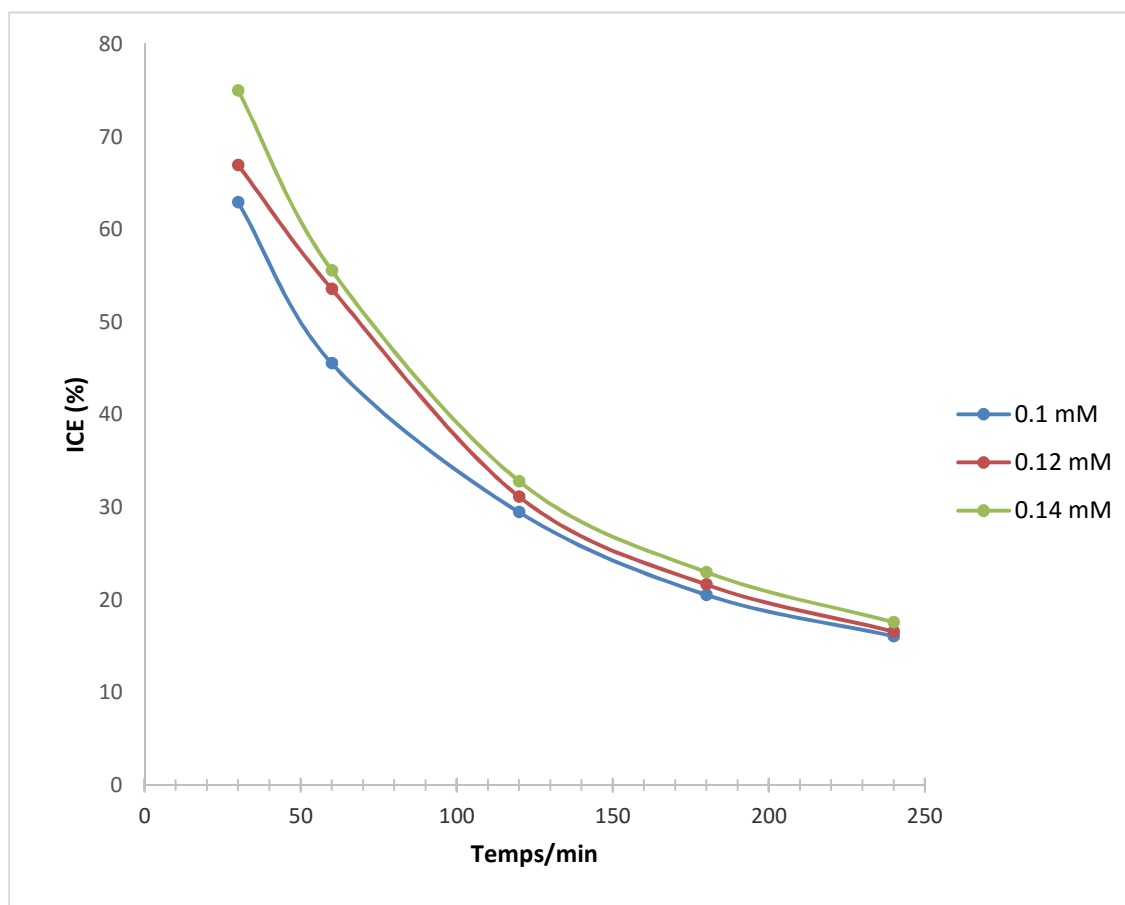


Figure IV.10 Changement de l'efficacité du courant instantané le long du processus électro-Fenton à différentes concentrations initiales de la gentamicine.

IV. Identification des intermédiaires réactionnels

La dégradation des molécules organiques par les procédés d'oxydation avancée peut générer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule mère. S'ils ne sont pas minéralisés, ces composés peuvent alors à leur tour contribuer à la pollution des eaux et poser des problèmes environnementaux. Par conséquent, leur suivi et identification est une étape essentielle qui permet de comprendre le comportement de la molécule initiale ainsi que ses produits intermédiaires lors de leur dégradation.

Plusieurs techniques peuvent être appliquées pour l'identification et la quantification des intermédiaires de dégradation. Dans notre étude, nous avons utilisé la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse CL SM/SM, technique décrite dans le chapitre II.

IV.2 Cas du pyrazinamide

Le suivi de la dégradation du pyrazinamide lors de son oxydation par le procédé électro-Fenton a été effectué par CLHP à des échantillons prélevés au cours des 20 premières minutes d'électrolyse. Les chromatogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la figure IV.11. Le traitement par EF a été effectué dans les conditions expérimentales optimales de courant appliqué et de concentration en catalyseur (Fe^{2+}) (respectivement 300 mA et 0,5 mM) qui sont définies précédemment. La concentration en PZA est de 0,34 mM.

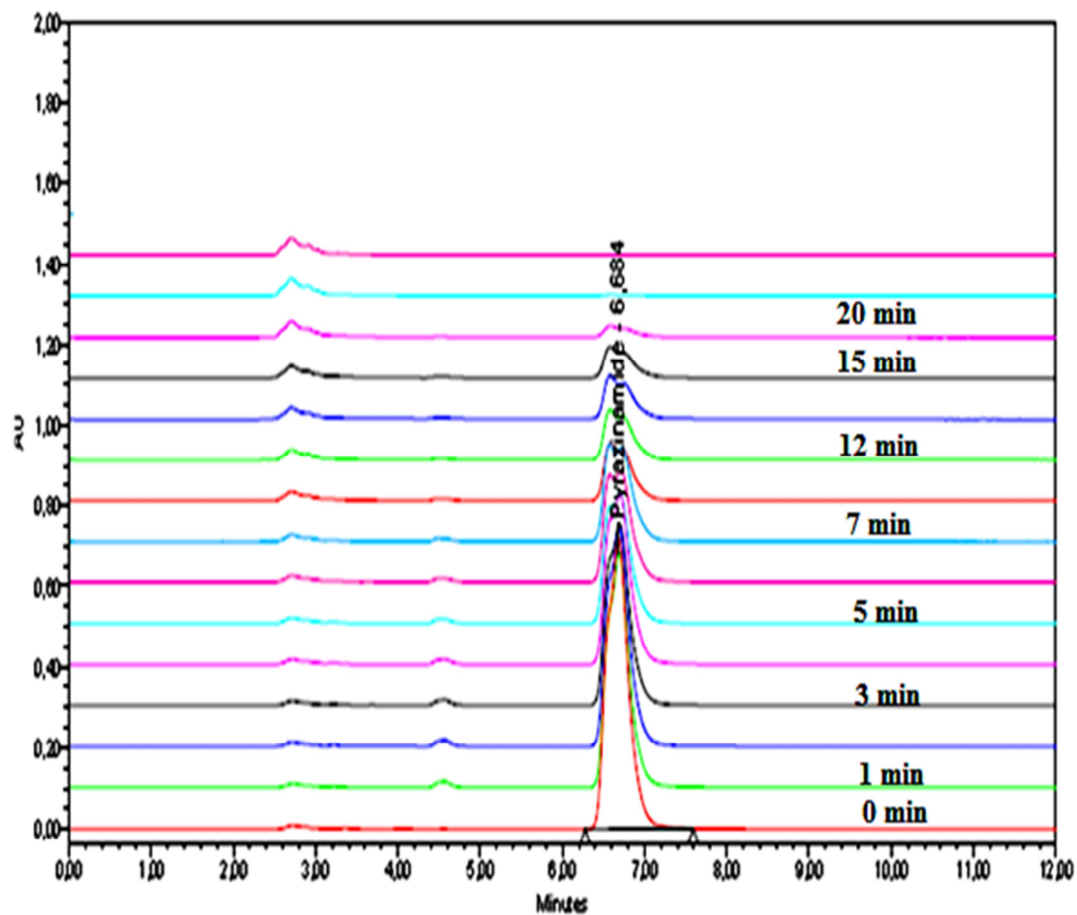
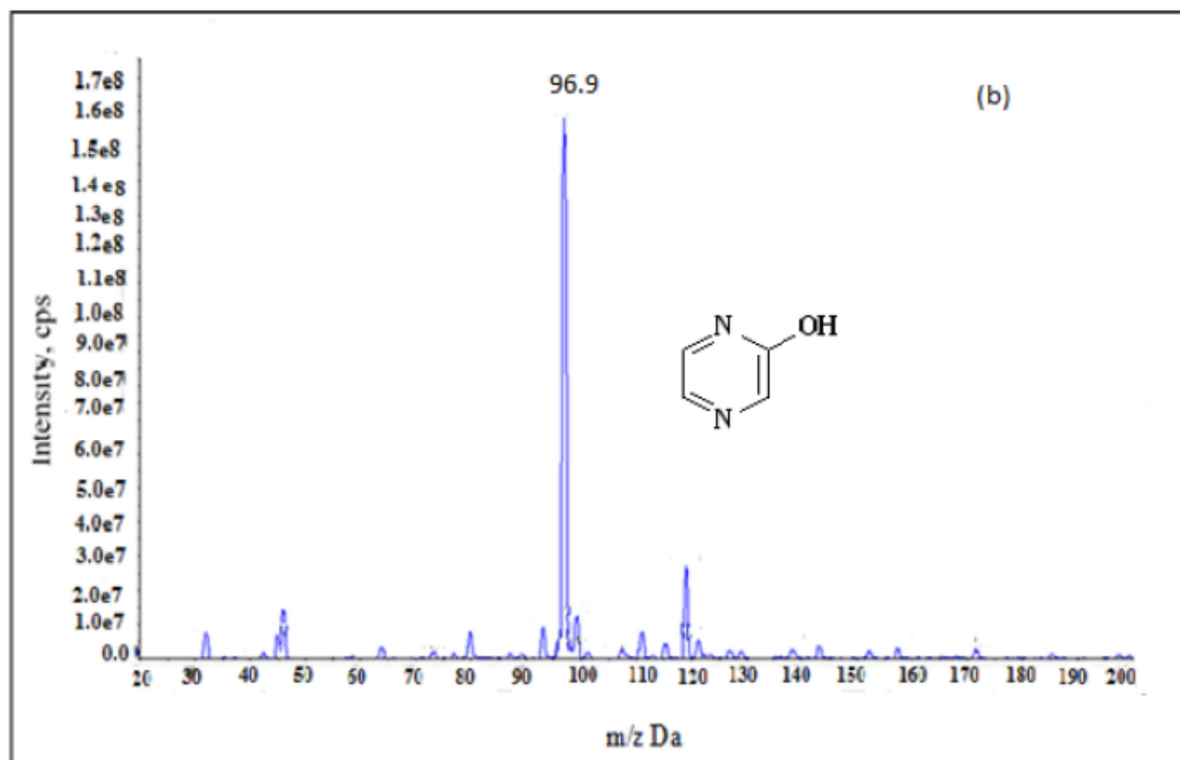
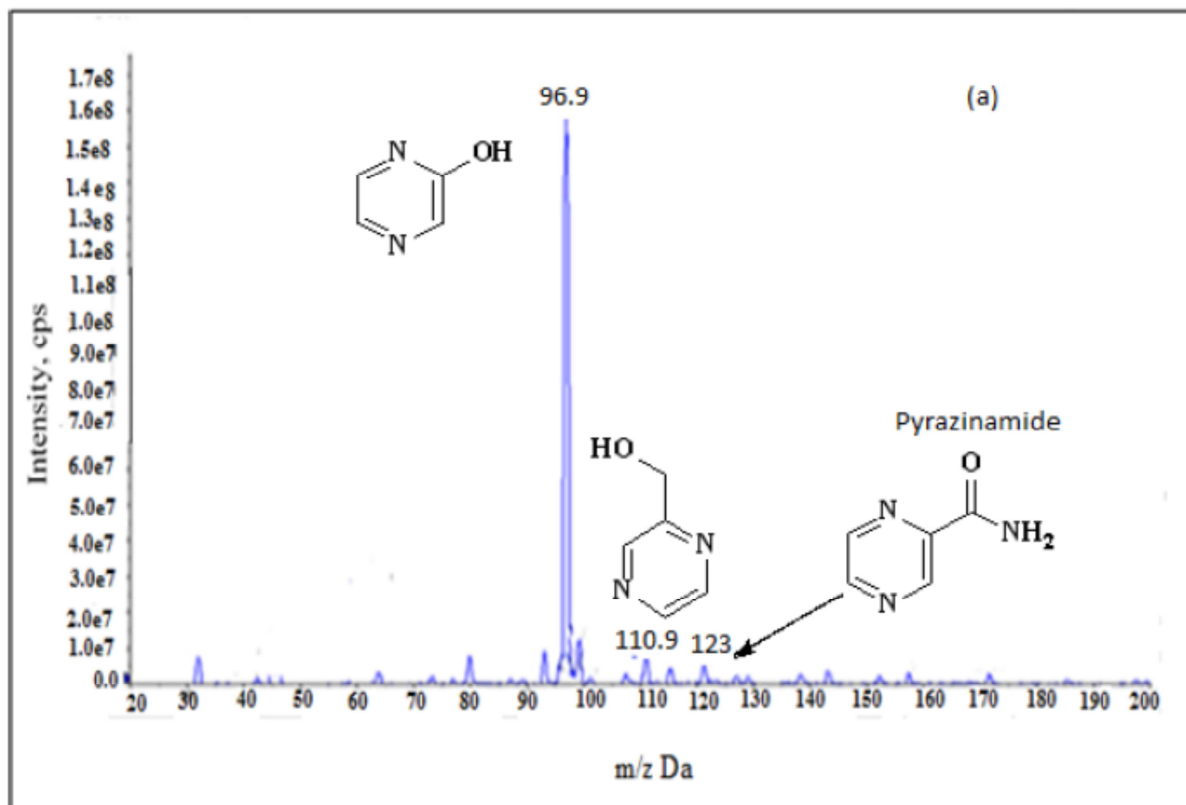


Figure IV.11 Chromatogrammes montrant l'évolution du pyrazinamide et de ses intermédiaires pendant les 20 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton, $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[PZA]_0 = 0,34 \text{ mM}$, $I = 300 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$, $V = 200 \text{ ml}$

Ces chromatogrammes montrent la disparition croissante du pyrazinamide et la formation d'un certain nombre de produits intermédiaires.

Les produits intermédiaires identifiés sont présentés dans le tableau IV.3, tandis que les spectres de masse y afférents sont donnés sur la figure IV.12.



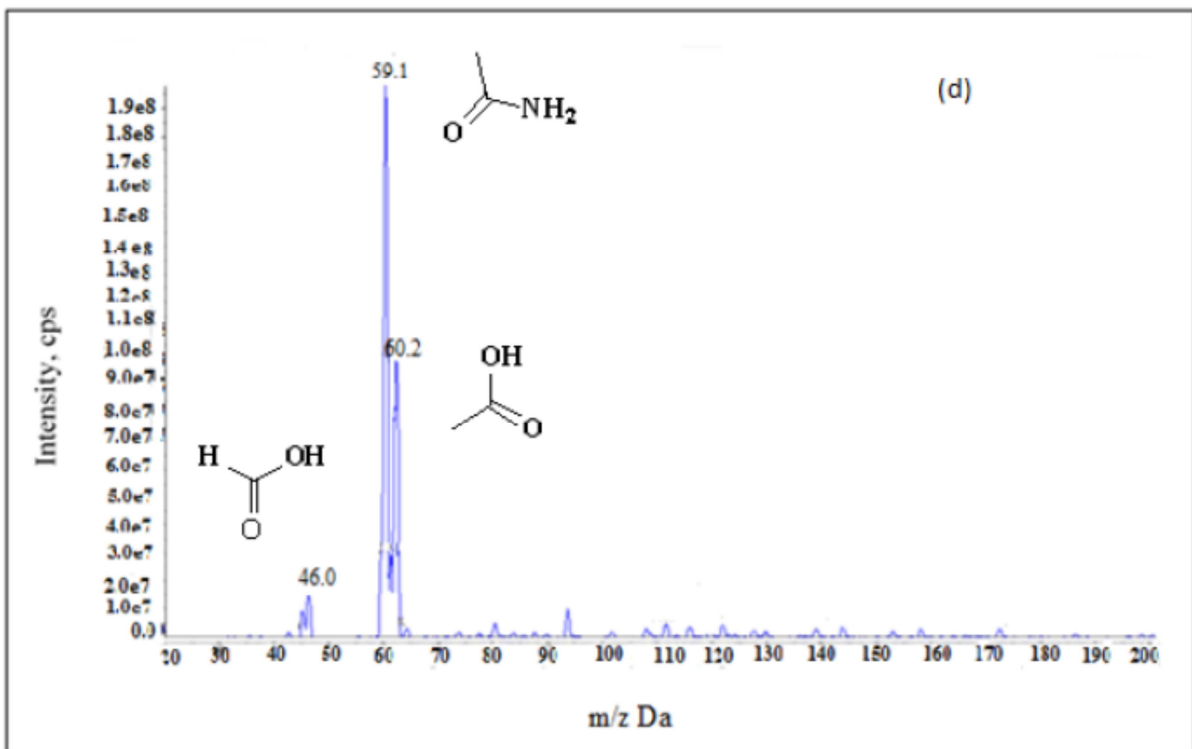
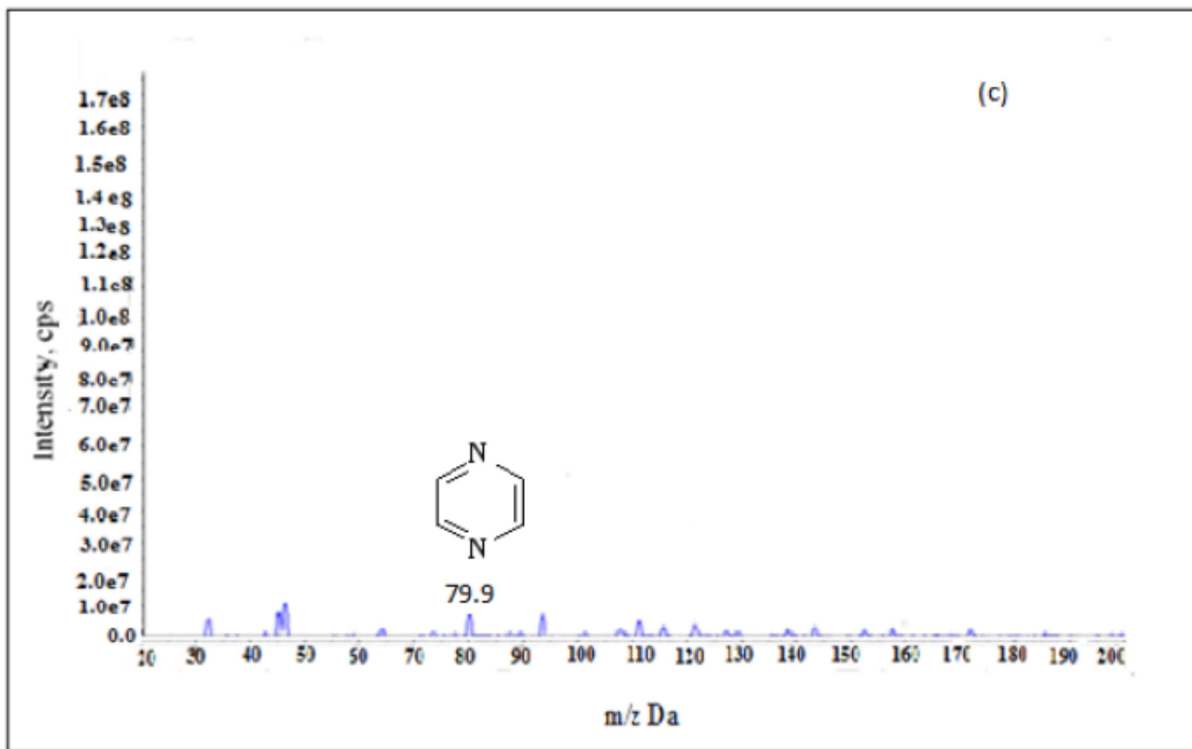
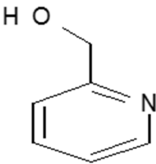
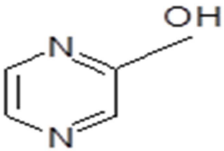
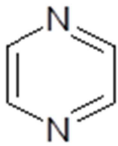
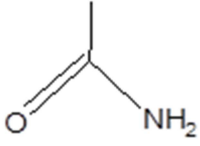
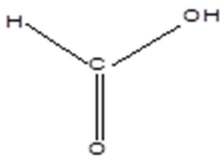
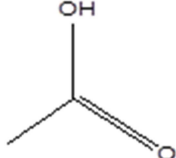


Figure IV.12 (a, b, c, d) Spectres de masse des produits intermédiaires générés lors de l'oxydation du PZA par procédé EF pendant 1 h. $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $I = 300 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$, $pH 3$

Tableau IV.3 Les produits intermédiaires identifiés par CL-SM/SM (et en accord avec les données de la littérature) durant la dégradation du pyrazinamide par électro-Fenton

Produits intermédiaires	Structure	m/z	Références
(1) 2-pyridin methanol		110,1	[81, 82]
(2) pyridin-2-ol		96,9	[81]
(3) pyrazine		79,9	[81, 82]
(4) acétamide		59,9	[81]
(5) acide formique		45,9	[82]
(6) acide acétique		61	[81]

L'objectif de cette analyse par CL-SM/SM est de prouver la formation successive des molécules aromatiques cycliques et des molécules et aliphatiques à courtes chaînes carbonées. Etant donné que la molécule de départ (ici pyrazinamide) est une molécule aromatique, les premiers intermédiaires seront aromatiques (molécules 1, 2 et 3, tableau III.3), souvent des dérivés hydroxylés. Ces composés aromatiques/cycliques sont ensuite transformés en composés aliphatiques et en particulier en acides carboxyliques (molécules 4, 5 et 6 du tableau précédant) qui seront ensuite minéralisés en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (voir fig. IV.13). Dans cette partie, nous avons effectué le suivi et l'identification des intermédiaires aromatiques et des acides carboxyliques/aliphatiques formés lors de l'analyse qualitative de la solution du pyrazinamide soumise à l'électrolyse.

En conclusion, les résultats de cette étude nous a permis de proposer un diagramme global (figure IV.13) de dégradation/minéralisation du pyrazinamide par procédé EF montrant essentiellement trois différentes étapes conduisant à la minéralisation complète en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Au cours de la première étape la molécule aromatique de départ (ici la molécule du pyrazinamide) s'oxyde par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et conduit à la formation de sous-produits aussi aromatiques. Ces sous-produits aromatiques subissent eux-mêmes une oxydation conduisant à l'ouverture de cycle aromatique et la formation de sous-produits aliphatiques qui sont minéralisés au cours de la troisième et dernière étape.

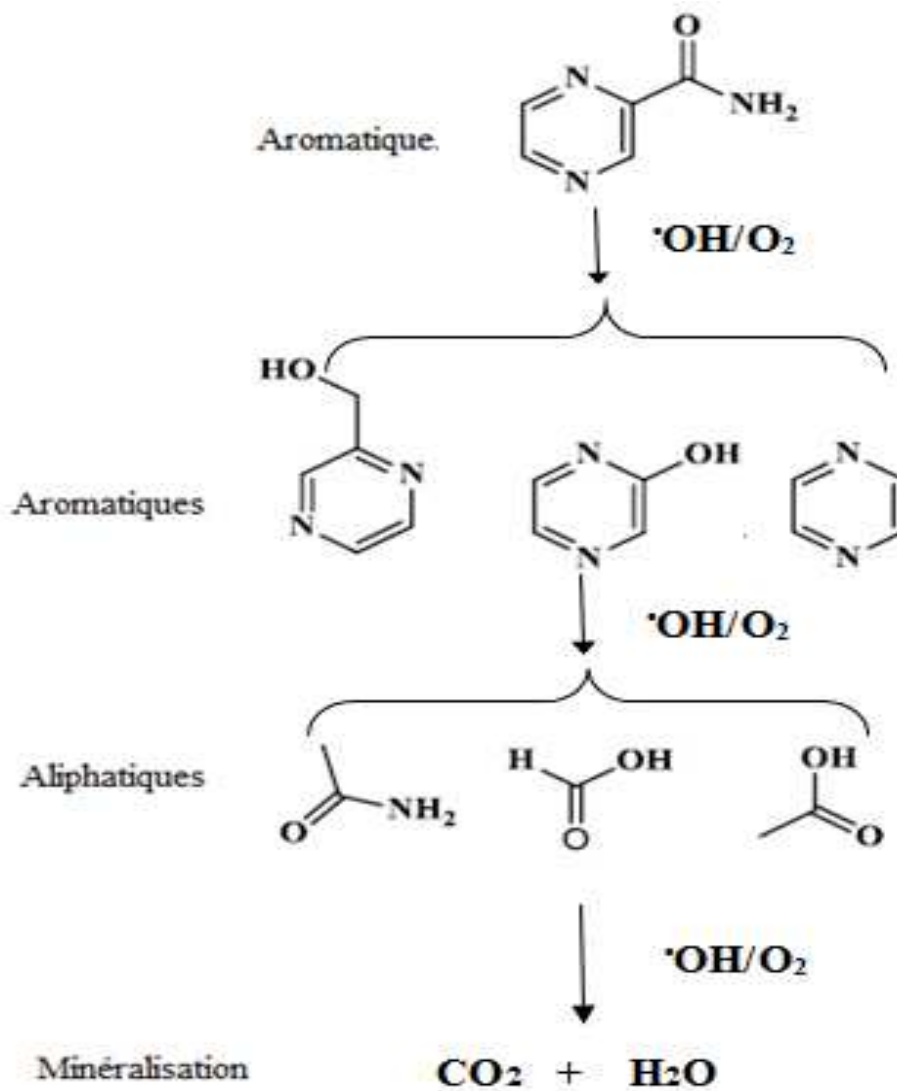


Figure IV.13 Diagramme global de la dégradation / minéralisation du pyrazinamide en milieu aqueux par le procédé de l'EF dans les conditions optimales (300 mA et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$)

IV.2 Cas de la gentamicine

L'identification des produits intermédiaires formés lors de la dégradation de la gentamicine par le procédé électro-fenton a été effectuée de la même manière que celle du pyrazinamide décrite précédemment.

Les résultats ainsi obtenus sont illustrés sur les figures IV.14 et IV.15.

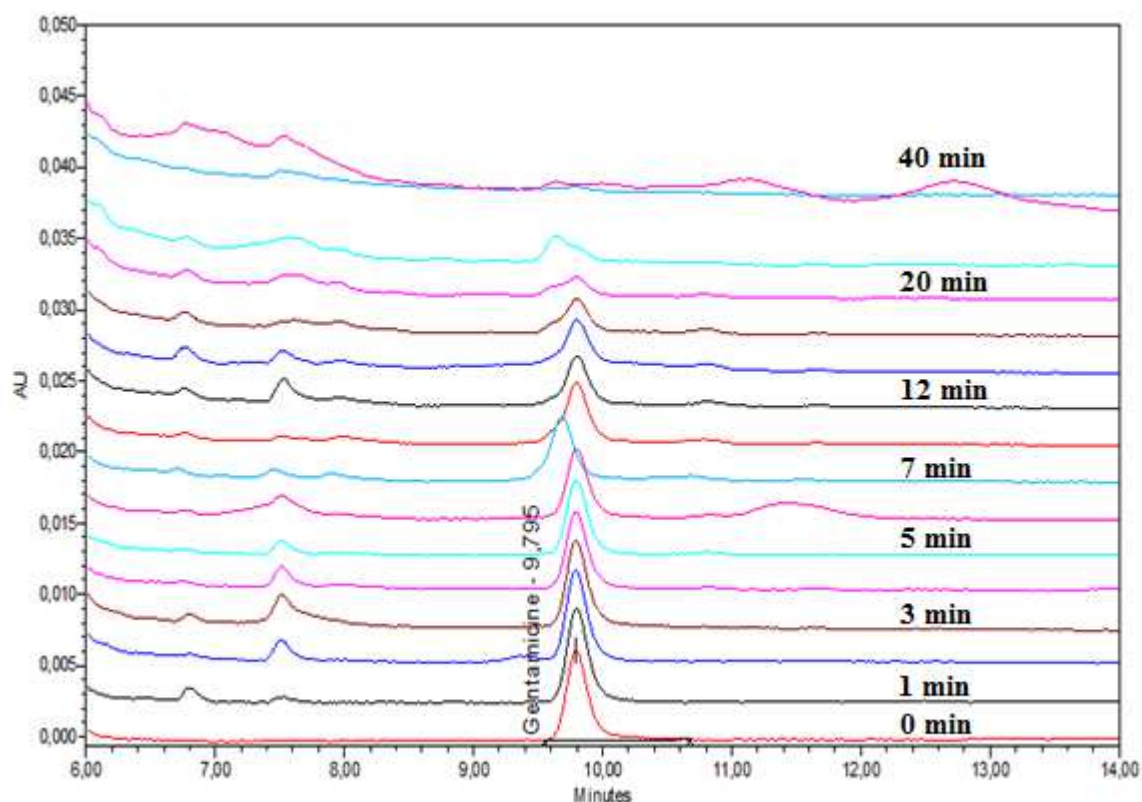
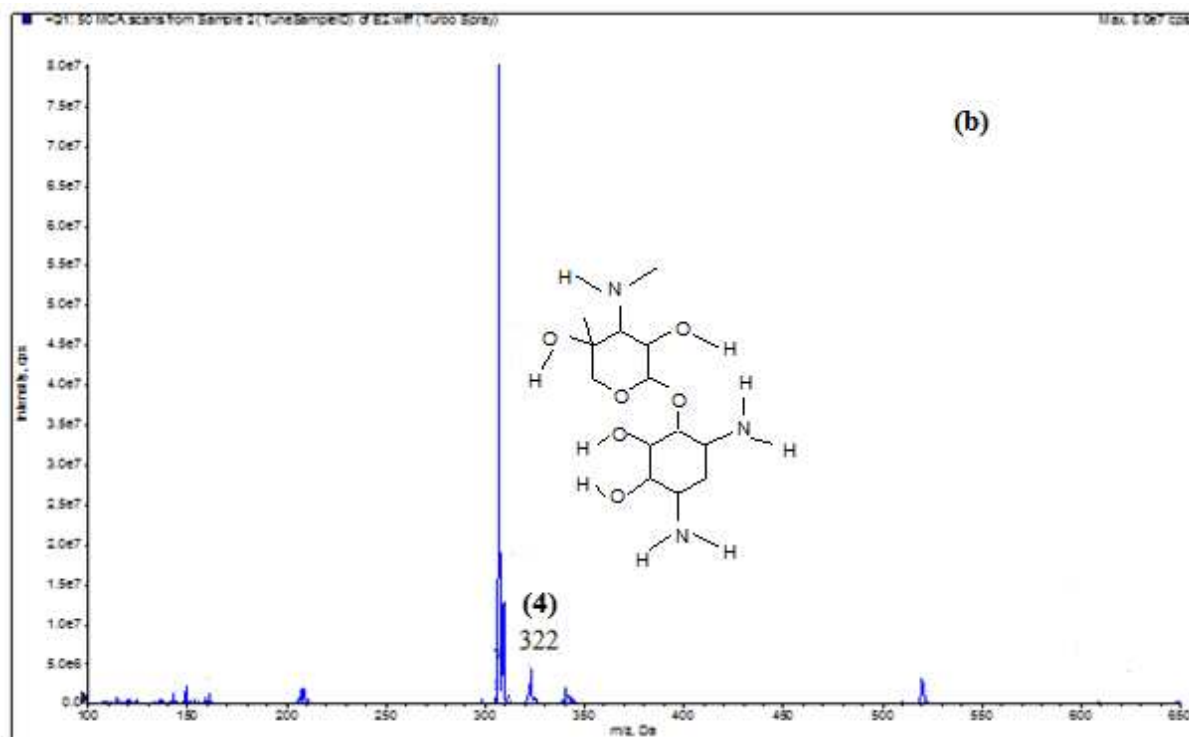
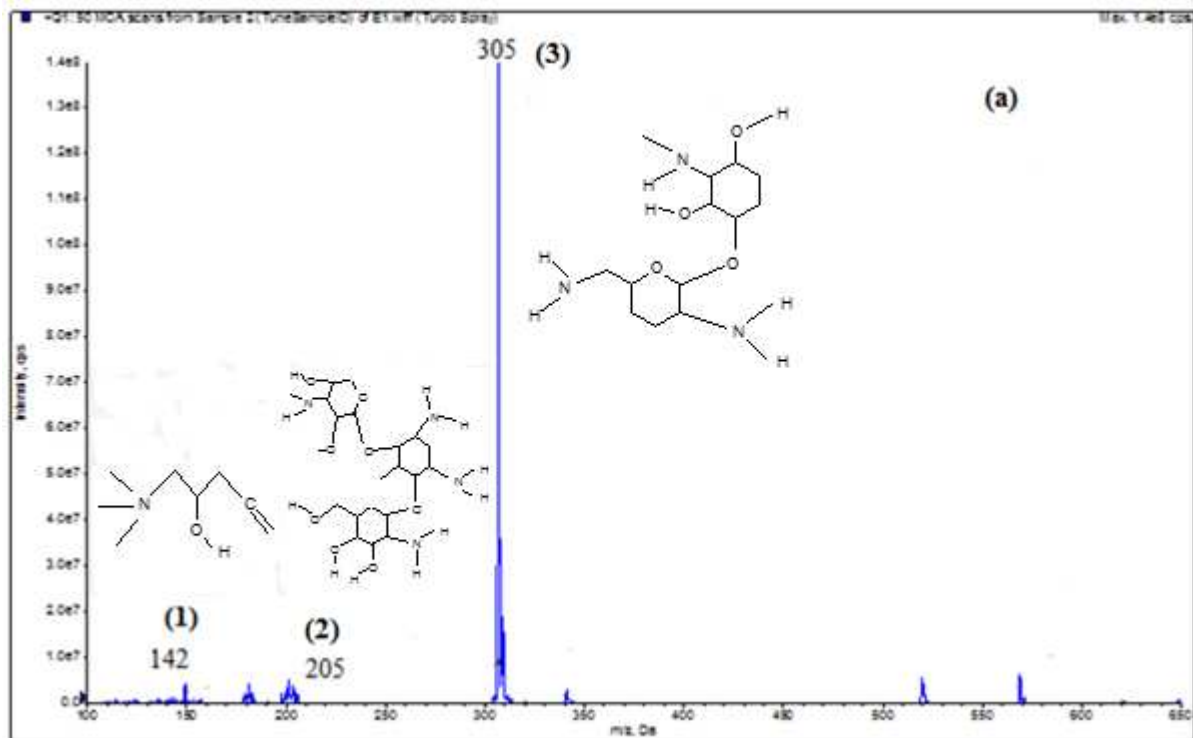


Figure IV.14 Chromatogramme montrant l'évolution de la gentamicine et de ses intermédiaires pendant les 40 premières minutes du traitement par procédé électro-Fenton $[Fe^{2+}] = 0,1mM$, $[Genta]_0 = 0,1 mM$, $I = 60 mA$, $[Na_2SO_4] = 0,05 M$, $V = 200 ml$

Le chromatogramme de la figure IV.14 montre une disparition progressive de la molécule de départ (gentamicine) pendant les 13 premières minutes et la formation d'un certain nombre d'intermédiaires. La concentration de ces derniers atteint une valeur maximale puis diminue jusqu'à disparition totale.



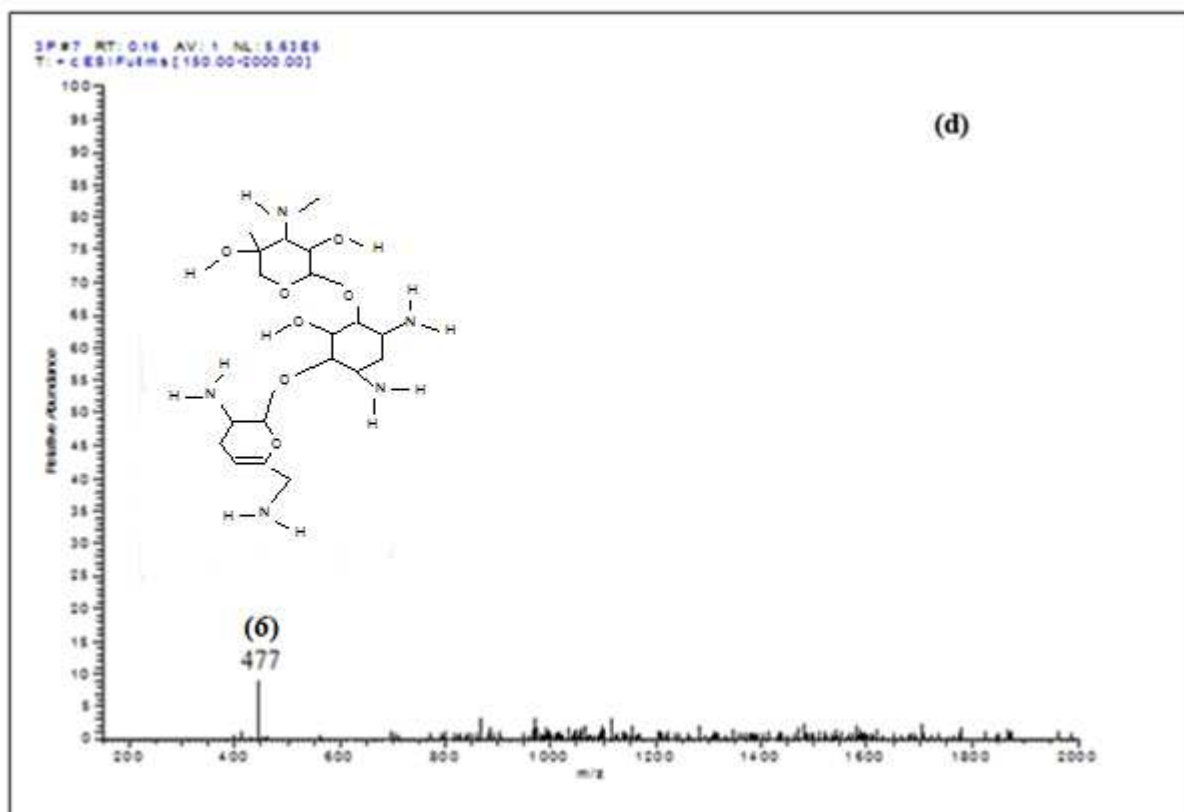
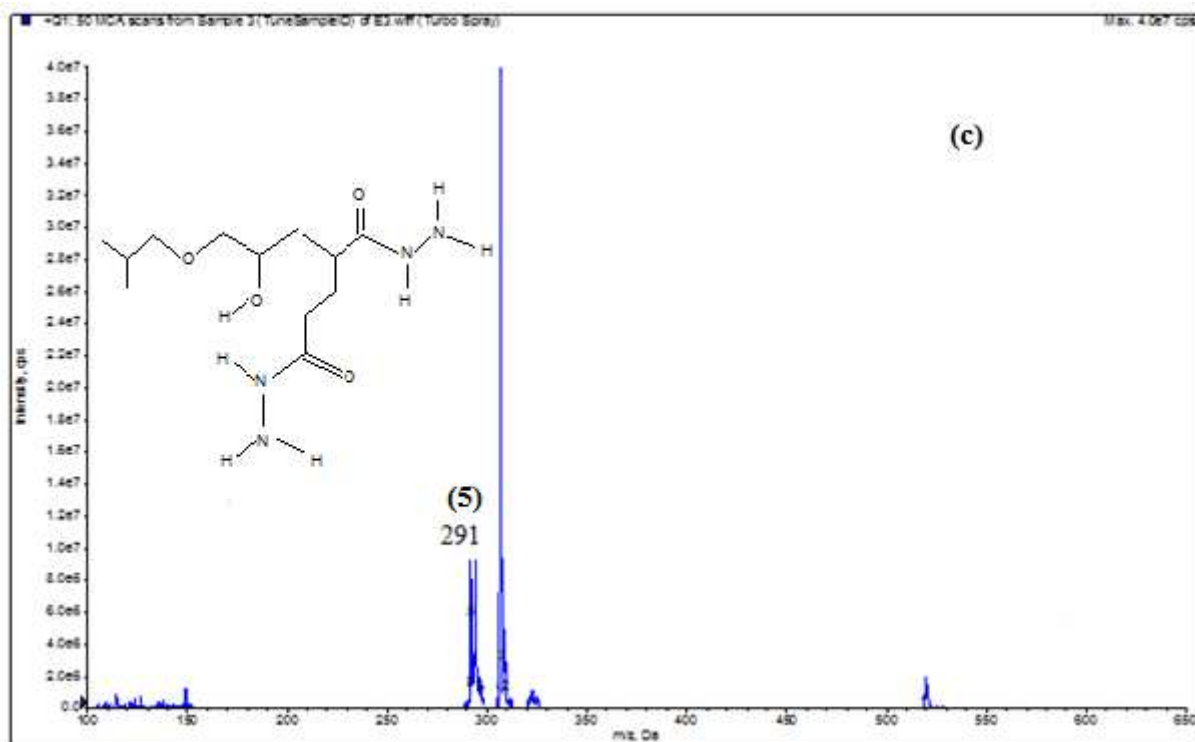
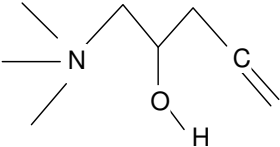
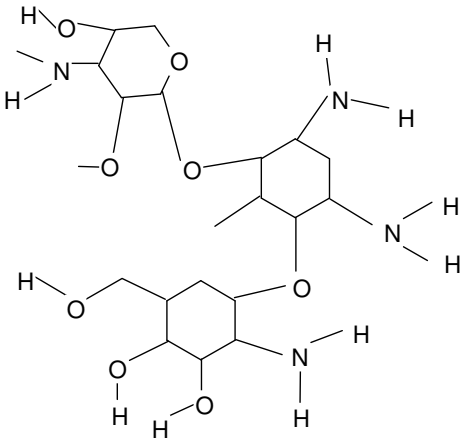


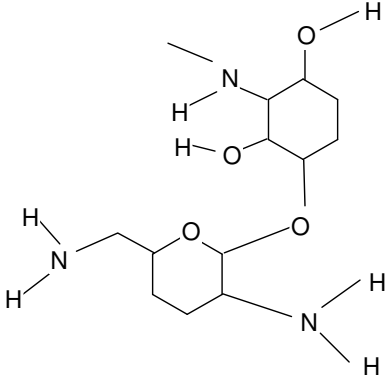
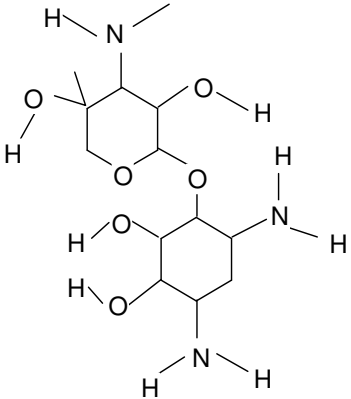
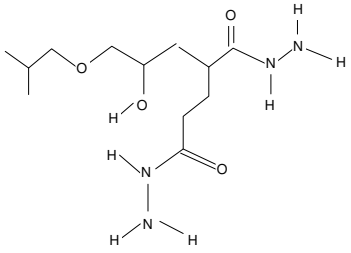
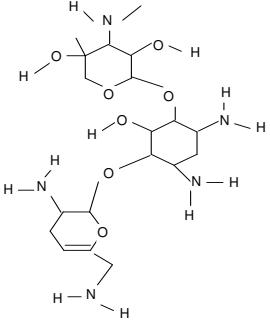
Figure IV.15 (a, b, c, d) Spectres de masse des produits intermédiaires générés lors de l'oxydation de la Genta par procédé EF pendant 1 h. $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$, $pH 3$.

A partir de la figure IV.15 représentant les spectres de masse des produits intermédiaires issus de la dégradation de la gentamicine, et comme a été signalé dans la partie relative de l'identification des intermédiaires du pyrazinamide, ces spectres mettent en évidence la génération des sous-produits au cours de l'oxydation de la gentamicine par le procédé électro-Fenton avec la formation des molécules aromatiques au début et l'apparition petit à petit des acides aliphatiques.

Les intermédiaires réactionnels stables ainsi identifiés sont regroupés dans le tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4 Les sous-produits identifiés par CL-SM / SM (et en accord avec les données de la littérature) lors de la minéralisation de la gentamicine par procédé électro-fenton.

Produits intermédiaires	Structure	m/z	Référence
(1) (3-Cyano-2-hydroxypropyl) triméthylammonium chloride		142	[83]
(2) gentamicin A		468	[84]

<p>(3) alpha-(beta-Alanyl)hypusine</p>	 <p>The structure shows a hypusine ring (a cyclohexane ring with an oxygen atom at the 1-position and a methylamino group at the 2-position) linked via an oxygen atom at the 4-position to the beta-carbon of an alanyl group (a second cyclohexane ring with an oxygen atom at the 1-position and a methylamino group at the 2-position).</p>	<p>305</p>	<p>[85]</p>
<p>(4) (2R,3S,4R,5R)-2-[(1S,2R,3R,4S,6R)-4,6-diamino-2,3-dihydroxycyclohexyl]oxy-5-methyl-4-(methylamino)oxane-3,5-diol</p>	 <p>The structure consists of two cyclohexane rings. The top ring is a 4,6-diamino-2,3-dihydroxycyclohexane ring. The bottom ring is a 5-methyl-4-(methylamino)oxane-3,5-diol ring. The two rings are connected by an oxygen atom between the 2-position of the top ring and the 1-position of the bottom ring.</p>	<p>322</p>	<p>[82-86]</p>
<p>(5) 1,6-Bis(3-(2-hydroxyethyl)-ureido)-n-hexane</p>	 <p>The structure shows a central n-hexane chain. At the 1 and 6 positions, there are ureido groups (-NH-CO-NH-). At the 3 and 5 positions, there are 2-hydroxyethyl groups (-CH2-CH2-OH).</p>	<p>291</p>	<p>[83]</p>
<p>(6) sisomicin</p>	 <p>The structure shows a complex molecule with a central pyridine ring. It is substituted with a methylamino group, a hydroxyl group, and a 2-hydroxyethyl group. It is also linked via an oxygen atom to a 2,3-dihydroxycyclohexane ring, which is further substituted with a methylamino group and a hydroxyl group.</p>	<p>447</p>	<p>[83]</p>

De cette étude, il ressort comme dans le cas du pyrazinamide, la molécule aromatique de départ (ici la molécule de la gentamicine s'oxyde en composés aromatiques/cycliques. Ces composés sont ensuite transformés en composés aliphatiques (molécule 5 par exemple du tableau IV.4) qui seront ensuite minéralisés en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Sur la base de ces résultats, nous avons pu proposer un diagramme global (fig. IV.16) montrant les différentes étapes par lesquelles passe la dégradation/minéralisation de la gentamicine au cours du traitement EF

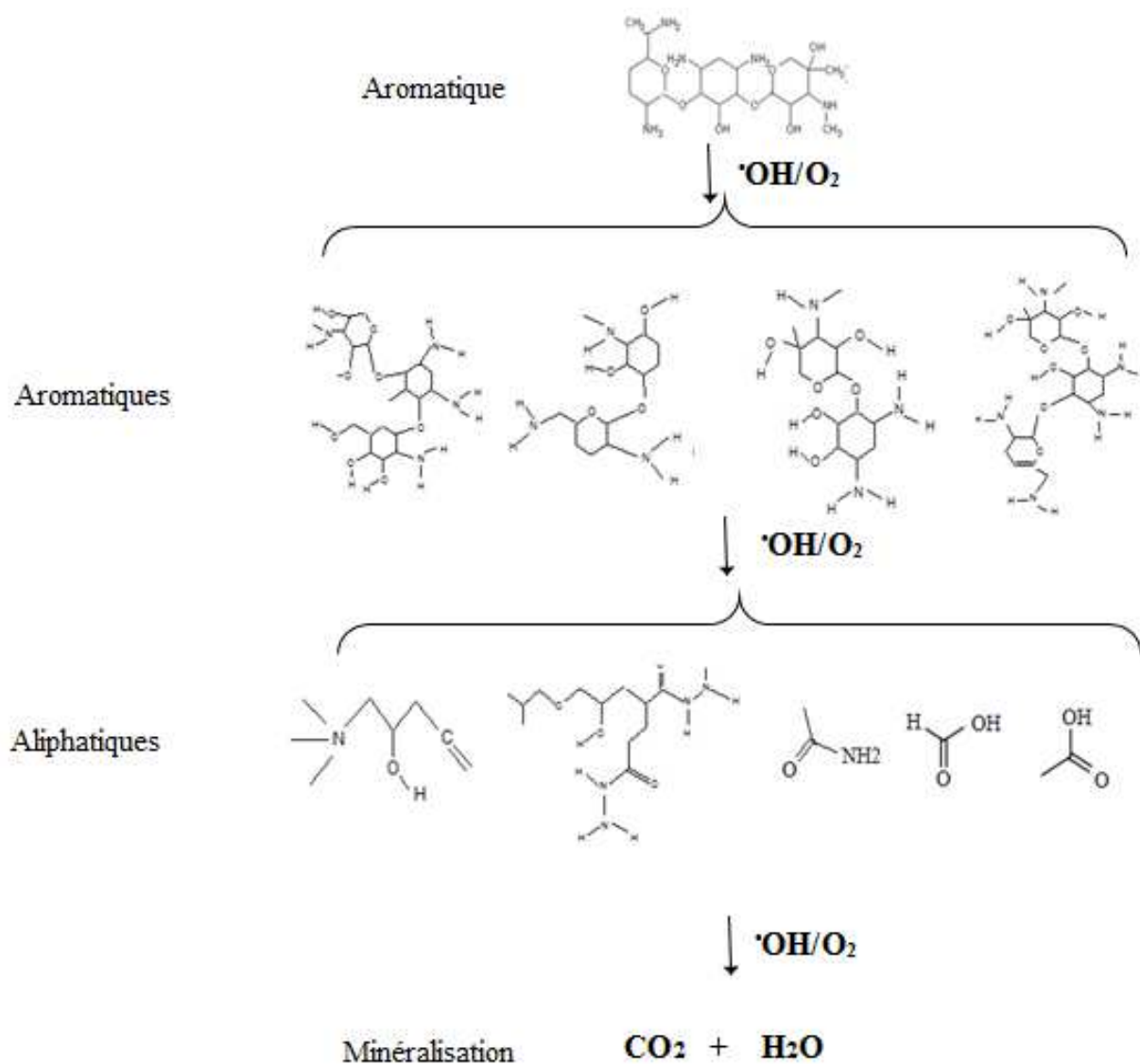


Figure IV.16 Diagramme global de la dégradation / minéralisation de la gentamicine en milieu aqueux par le procédé de l'EF dans les conditions optimales ($I = 100 \text{ mA}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$)

Conclusion

Nous venons donc d'étudier la dégradation/minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine en appliquant le procédé électro-Fenton. En effet, Nous avons défini les valeurs optimales des paramètres expérimentaux influant la dégradation jusqu'à la minéralisation complète (en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) de ces deux antibiotiques. Aussi, nous avons pu identifier les sous-produits aromatiques et aliphatiques issus de la minéralisation des antibiotiques concernés.

Par ailleurs, nous avons obtenu une minéralisation quasi-totale du pyrazinamide en 6 h (taux de minéralisation 93%) et pour la gentamicine en 4 h (taux de minéralisation 96%). Ce qui montre que, dans les conditions expérimentales où l'on opère, la minéralisation de la gentamicine est beaucoup plus facile que le pyrazinamide.

Ensuite, nous avons pu identifier, par l'intermédiaire de la CL SM/SM, les sous-produits du pyrazinamide et de la gentamicine, générés pendant leur traitement par le procédé EF. Ainsi, au début de l'électrolyse, il y a formation des molécules aromatiques cycliques, qui sont connues par leur caractéristique d'être facilement dégradables par $\cdot\text{OH}$ et fur et à mesure que le temps du traitement par EF augmente nous assistons à la formation des molécules aliphatiques à courtes chaînes, connues par leur résistance à l'électrolyse.

Dans le but de développer et optimiser un procédé hybride combinant les procédés d'oxydation avancée et les procédés biologiques permettant un traitement des eaux contaminées par les antibiotiques à moindre coût, nous avons eu recours à étudier l'évolution de la biodégradabilité au cours du traitement EF des deux antibiotiques considérés dans ce travail. Cette étude de biodégradabilité fera l'objet du chapitre V suivant.

Chapitre V :

Étude de l'évolution de la biodégradabilité du pyrazinamide et de la gentamicine au cours de leur traitement par le procédé électro-Fenton. Mise en évidence d'un post traitement biologique

Introduction

Nous avons montré précédemment dans le chapitre IV que le procédé électro-Fenton (EF) est efficace pour le traitement des solutions aqueuses contaminées par les deux antibiotiques : pyrazinamide (PZA) et gentamicine (Genta) étudiés dans ce travail. De plus, l'identification des produits intermédiaires générés au cours de l'électrolyse a montré qu'au début de traitement EF la molécule aromatique d'antibiotique de départ se dégrade en molécules aromatiques qui sont facilement oxydables/dégradables par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ comme il est connu dans la littérature [70]. Il y a lieu de constater qu'après un certain temps d'électrolyse, il y a formation des molécules aliphatiques à courtes chaînes carbonées qui elles sont difficilement dégradables et résistent donc à l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ [70] et par conséquent, leur minéralisation en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nécessite beaucoup de temps, d'où une consommation importante de l'énergie électrique. En plus, le fait que ces molécules aliphatiques résistent à l'oxydation, les radicaux $\cdot\text{OH}$ s'impliquent dans d'autres réactions compétitives, d'où une consommation inutile de l'énergie électrique.

Par ailleurs, il est connu que les molécules aromatiques toxiques, qui sont des produits facilement dégradables par traitement EF, sont bio-réfractaires, alors que les molécules aliphatiques à petite chaîne carbonée les acides carboxyliques, qui sont difficilement dégradables par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et constituent donc la principale étape limitante responsable de la perte d'efficacité du procédé EF, sont des produits biodégradables et inoffensifs pour l'homme et l'environnement et leur conversion en CO_2 peut être achevée par des processus biologiques. D'où l'idée de combiner les procédés d'oxydation avancée et les procédés biologiques pour développer un procédé globale permettant de traiter les eaux contaminées par les résidus de produits médicamenteux tels les antibiotiques à moindre coût. Ceci constitue l'objet de ce chapitre dont l'étude de biodégradabilité au cours de traitement EF des deux antibiotiques considérés est nécessaire pour définir les conditions opératoires optimales pour passer au traitement biologique.

V.1 Suivi de la biodégradabilité au cours de traitement du pyrazinamide et la gentamicine par le procédé électro-Fenton

La biodégradabilité naturelle du composé organique par les micro-organismes est basée sur la mesure de la demande biochimique (ou biologique) en oxygène pour cinq jours (DBO_5). La DBO_5 est la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes présents dans un milieu pour

oxyder (dégrader) les substances organiques contenues dans un échantillon d'eau maintenu à 20° et dans l'obscurité, pendant 5 jours. Ce paramètre est très souvent utilisé pour le contrôle de la pollution organique provenant des effluents industriels et urbains.

Dans ce travail, nous avons évalué, selon le protocole opératoire décrit dans le chapitre II (paragraphe II.5), la DBO₅ au cours de traitement des deux antibiotiques (PZA et Genta étudiés dans ce travail) par le procédé EF dans le but de suivre l'évolution de la biodégradabilité des solutions ainsi traitées.

La biodégradabilité d'une solution est indiquée par le rapport DBO₅/DCO.

Rappelons que la DBO₅ (qui représente les matières organiques biodégradables) est une fraction de la DCO (qui représente les matières organiques biodégradables + les matières organiques non biodégradables). Donc plus cette fraction biodégradable est importante, plus les bactéries seront efficaces dans la dégradation de la pollution organique.

Une solution est considérée facilement biodégradable quand le rapport DBO₅/DCO est supérieur à 0,40 [87].

V.1.1 Cas du pyrazinamide

En vue de suivre l'évolution de la biodégradabilité des solutions du pyrazinamide, nous avons effectué de mesure de DCO et DBO₅ à différents temps au cours du traitement EF pendant 7 h d'électrolyse dans les conditions expérimentales optimales définies dans les chapitres III et IV. La concentration initiale du PZA est prise égale à 0,34 mM, la concentration en catalyseur ((Fe²⁺) : 0,50 mM) et l'électrolyse est effectuée à I = 300 mA.

Les différentes valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau V.1 et l'évolution, en fonction de temps d'électrolyse, de la DCO d'une part et de la DBO₅ d'autre part, est illustré par les courbes de la figure V.1.

Tableau V.1 Résultats de l'étude de la minéralisation et la biodégradabilité du pyrazinamide. Traitement par le procédé EF. $[PZA]_0 = 0,34 \text{ mM}$, $I = 300 \text{ mA}$ et $[Fe^{2+}] = 0.50 \text{ mM}$.

Temps (h)	DCO (mg O ₂ /L)	DBO5 (mg O ₂ /L)	Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	Taux de minéralisation (%)	Charge électrique consommée (C)
0	100	0	0	0	0
1	35	0	0	65	1080
2	25	6	0,25	75	2160
3	18	42	2,35	82	3240
4	13	65	5	87	4320
5	10	55	5,5	90	5400
6	8	46	5,7	92	6480
7	5	27	5,4	95	7560

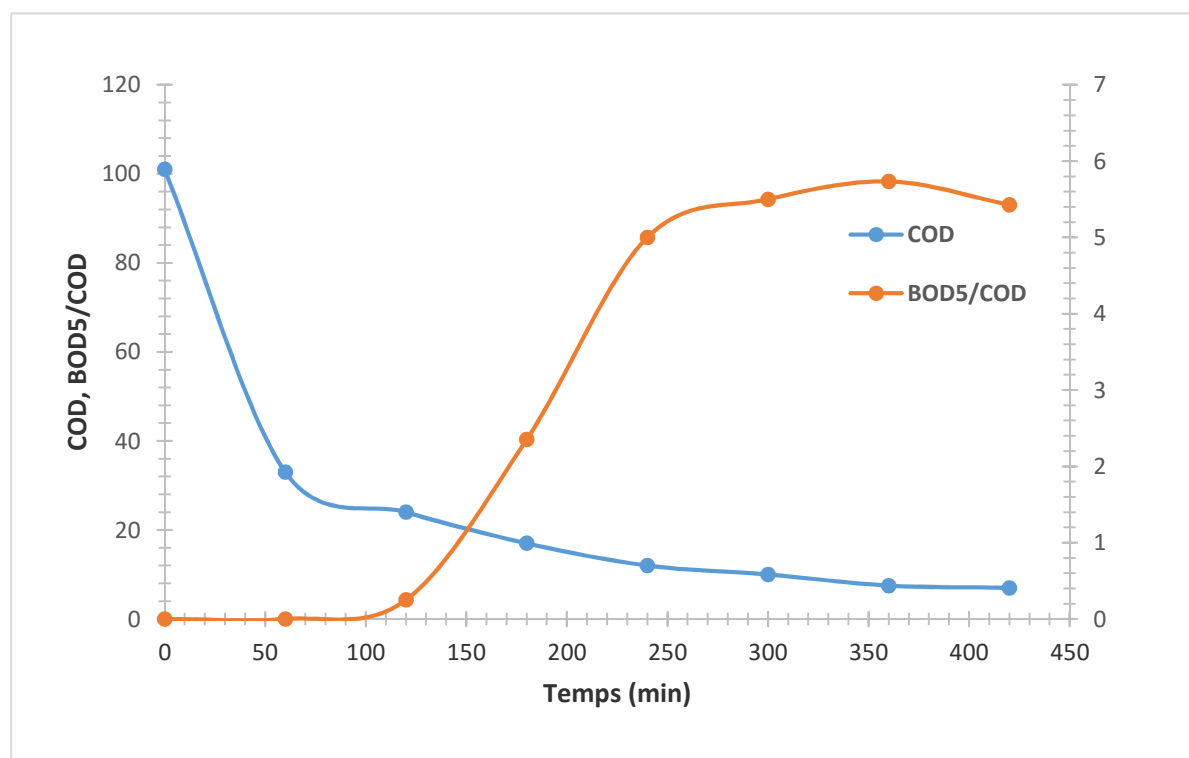


Figure V.1 évaluation de la biodégradabilité (rapport DBO₅/DCO) et évolution de la minéralisation du pyrazinamide (0,34 mM) pendant le traitement par EF à $I = 300 \text{ mA}$ et $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$.

La figure V.1 montre la décroissance exponentielle de la DCO en fonction du temps d'électrolyse et l'augmentation à partir de 100 min de la biodégradabilité (DBO_5/DCO). Ces résultats indiquent que le pyrazinamide non traité n'est pas biodégradable, avec un rapport BOD_5/COD nul. Durant les premières 60 min d'électrolyse, le pyrazinamide est rapidement oxydé (dégradé) par les radicaux $\cdot OH$ en donnant lieu à la formation des sous produits aromatiques et le rapport DBO_5/DCO reste constant et égale à 0, ce qui indique que la solution est toujours non biodégradable. Ceci montre clairement que les premiers sous-produits aromatiques ainsi formés sont bioréfractaires. De 60 min à 120 min, ce rapport commence à augmenter, mais il reste faible ($DBO_5 / DCO \approx 0,25$). Ceci indique le début de l'ouverture du cycle aromatique et la formation à faible quantité des produits aliphatiques qui eux sont biodégradables comme il a été démontré dans la littérature [88,89], d'où la légère augmentation du rapport DBO_5/DCO . Au-delà de 120 min, le rapport DBO_5/DCO commence à augmenter pour dépasser la valeur 0.40 à partir de 150 min, ce qui montre que l'ouverture de cycles aromatiques par oxydation par $\cdot OH$ en présence de O_2 se poursuit et la quantité des produits aliphatiques se trouve donc augmenter davantage et la solution, qui contiendra essentiellement des produits aliphatiques, peut être donc considérée comme biodégradable après 150 min d'électrolyse.

En conclusion, si l'on compare la courbe de l'abattement de DCO (minéralisation) avec celle de l'évolution de la biodégradabilité, on distingue trois parties distinctes dans le processus de minéralisation du pyrazinamide distinguées par les temps d'électrolyse :

(1) : 0 à 1 h 40 min : la DCO décroît de manière exponentielle avec le temps tandis que le rapport de biodégradabilité DBO_5/DCO reste constant et égale à 0. Ceci est dû au fait que les molécules aromatiques toxiques, formés et accumulés dans la solution, sont facilement dégradables par les radicaux $\cdot OH$ et difficilement consommables par les microorganismes, ce qui confirme le caractère réfractaire à la biodégradation de ces composés aromatiques.

(2) : 1 h 40 min à 2 h 30 min : étape intermédiaire : disparition progressive des molécules aromatiques et la formation des produits aliphatiques à petite chaîne carbonée qui sont des composés difficilement dégradables par $\cdot OH$ mais facilement consommés par les microorganismes (biodégradables) comme il a été montré dans la littérature [88,89].

(3) : 2 h 30 min à 7 h : étape la plus lente : la DCO décroît très lentement avec le temps, ce qui montre une très grande résistance au traitement EF et une consommation très importante de la charge électrique (cf tableau V.1). En revanche, le rapport DBO_5/DCO dépasse 0,40, la fraction biodégradable prédomine (DBO_5 est très supérieure à la DCO (cf tableau V.1) et la solution, constituée essentiellement de produits aliphatiques, se prête donc à un traitement biologique.

Sur la base de ces résultats, il sera possible de passer, après 2 h 30 min de traitement par processus EF, au processus biologique pour achever la minéralisation par les micro-organismes. Ce couplage des procédés électro-Fenton et biologique (EF-Bio) permet de réduire plus de la moitié de la charge électrique par rapport au traitement seulement par procédé EF. En effet, le tableau V.1 que la charge électrique nécessaire pour la minéralisation quasi-totale (95%) est de 7560 C, alors qu'elle est moins de 3240 C à 2 h 30 min, temps prévu pour passer au traitement biologique.

V.1.2 Cas de la gentamicine

L'étude de l'évolution de la biodégradabilité au cours de traitement EF dans de la gentamicine est similaire à celle du pyrazinamide. Ici, les essais ont été effectués dans les conditions expérimentales optimales définies dans le chapitre IV : $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM et $I = 100$ mA.

Les différents résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau V.2 et présentés graphiquement sur la figure V.2.

Tableau V.2 Résultats de l'étude de la minéralisation et la biodégradabilité de la gentamicine. Traitement par le procédé EF. $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $I = 100$ mA et $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM.

Temps (h)	DCO (mg O ₂ /L)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	Taux de minéralisation (%)	Charge électrique consommée (C)
0	100	0	0	0	0
15	64	26	0,41	36	90
30	53	48	0,9	47	180
60	32	192	6	68	360
120	12	84	7	88	720
180	8	64	8	92	1080
240	4	20	5	96	1440
360	3	11	3,8	96,5	2160
420	3	10	3,33	97	2520

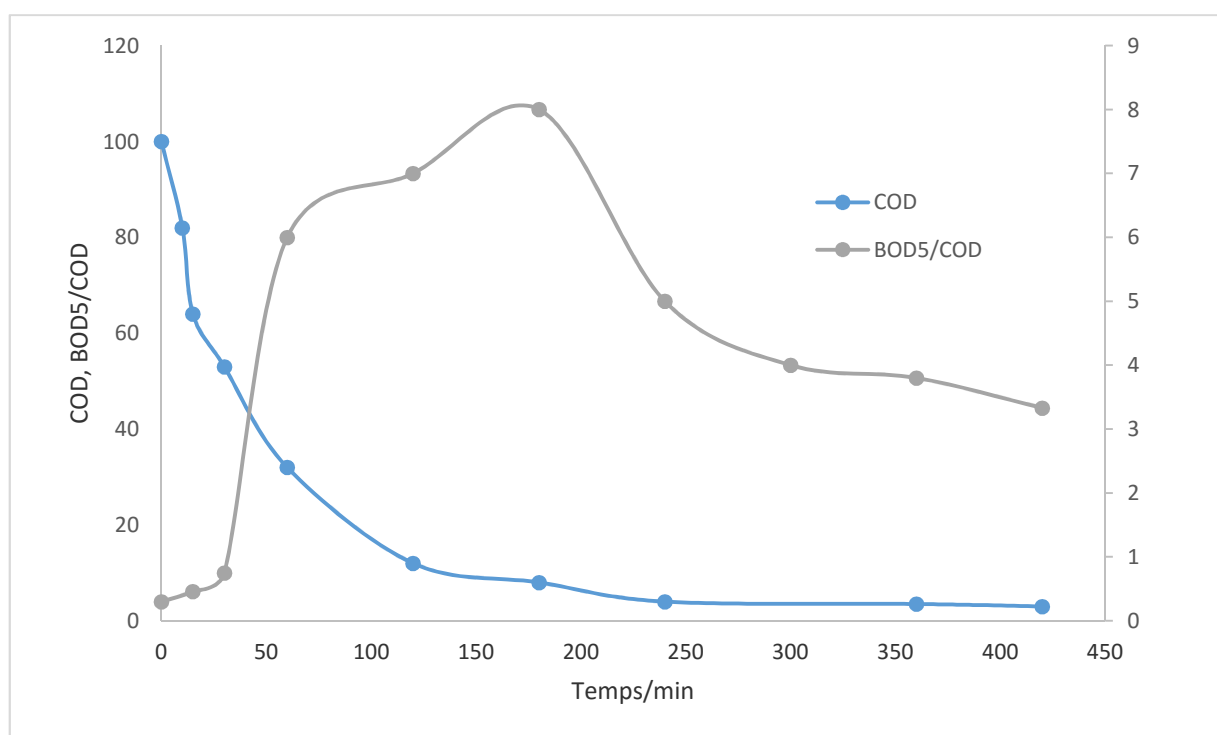


Figure V.2 évaluation de la biodégradabilité (DBO₅/DCO) et évolution de la minéralisation(DCO) de la gentamicine pendant le traitement par EF à $I = 100$ mA et $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM.

Nous remarquons d'après ces résultats que, contrairement au cas du pyrazinamide, la biodégradabilité semble être améliorée juste après 13 min d'électrolyse puisque le rapport DBO₅/DCO reste constant et nul avant ce temps et atteint la valeur 0,41 à 15 min.

Par ailleurs, Il est à signaler qu'à $t = 13$ min, nous avons trouvé que, dans les conditions expérimentales où l'on opère, la gentamicine se dégrade totalement (cf. tableau V.2) en sous-produits aromatiques et aliphatiques identifiés par CL-SM/SM (tableau IV.4, chapitre IV).

L'ensemble de ces résultats indique clairement que seule la molécule de la gentamicine n'est pas biodégradable alors que ses sous-produits (y compris les aromatiques) le sont et la solution peut être traitée efficacement par voie biologique juste après 15 min de traitement EF. Ce qui permettra de réduire presque la totalité (96,4 %) de la consommation de la charge électrique nécessaire à la minéralisation complète (97%) dans le cas où le traitement est réalisé uniquement par processus EF.

Dans le cas de la gentamicine, il est très intéressant de noter que les sous-produits aromatiques formés (et identifiés dans le chapitre IV) sont biodégradables par les microorganismes utilisés dans ce travail, contrairement aux sous-produits aromatiques formés dans le cas du pyrazinamide qui sont bioréfractaires.

Par ailleurs, on note, aussi bien pour le pyrazinamide que la gentamicine, que la biodégradabilité atteint un maximum pour diminuer par la suite avec le temps d'électrolyse. Ceci s'explique par la disparition continue et définitive de la charge organique, comme il est décrit par de nombreux chercheurs dans la littérature [90,91].

V.2 Étude comparative

Dans les tableaux V.3 et V.4, nous avons regroupé les différents résultats concernant l'étude de dégradation/minéralisation et de biodégradabilité par le procédé EF dans les conditions expérimentales optimales du pyrazinamide (Tableau IV.3) et la gentamicine (tableau IV.4)

Tableau V.3 Dégradation/minéralisation et biodégradabilité au cours du traitement EF du pyrazinamide (PZA) dans les conditions expérimentales optimales : $[PZA]_0 = 0,34$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,50$ mM et $I = 300$ mA.

Temps d'électrolyse (min)	[PZA] (mM)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DCO (mg O ₂ /L)	Taux de minéralisation (%)	Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)
0	0,340	0	100	0	0
1	0,260				
2	0,234				
3	0,202				
4	0,171				
5	0,152				
6	0,131				
7	0,120				
11	0,0579				
12	0,0474				
13	0,03325				
15	0,019		69	31	
20	0,0008				
30	0,000077		50	50	
40	0				
60	0	0	35	65	0
120		6	25	75	0,25
180		42	18	82	2,35
240		65	13	87	5
300		55	10	90	5,5
360		46	8	92	5,73
420		27	5	95	5,43

Tableau V.4 Dégradation/minéralisation et biodégradabilité au cours du traitement EF de la gentamicine dans les conditions expérimentales optimales : $[Genta]_0 = 0,10$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,10$ mM et $I = 100$ mA.

Temps d'électrolyse (min)	[Genta] (mg/L)	DCO (mg O ₂ /L)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	Taux de minéralisation (%)	Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)
0	0,10	100	0	0	0
1	0,024				
2	0,015				
3	0,00475				
4	0,00425				
5	0,004				
7	0,00275				
11	0,00175				
12	0,0019				
13	0				
15	0	64	26	36	0,41
30		53	48	47	0,9
60		32	192	68	6
120		12	84	88	7
180		8	64	92	8
240		4	20	96	5
360		3	11	96,5	3,8
420 (7 h)		3	10	97	3,33

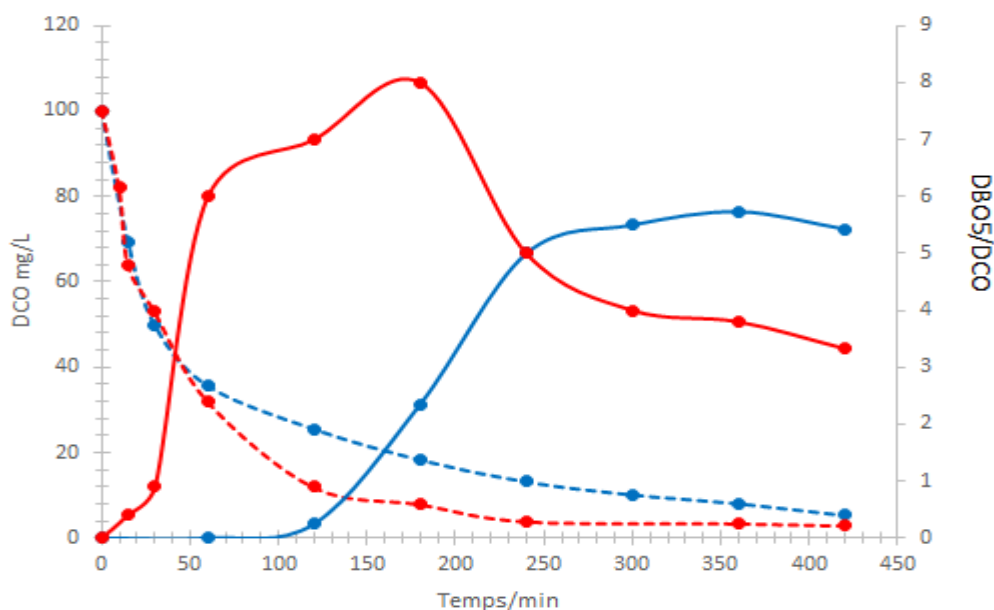


Figure V.3 Comparaison entre la biodégradabilité de la gentamicine et la biodégradabilité du pyrazinamide (PZA, COD (---●---), BOD₅/COD (—●—)), (Genta, COD (---●---), DBO₅/COD (—●—)). Paramètres de fonctionnement optimaux pour PZA : [PZA]₀ = 0,34 mM, I = 300 mA et [Fe²⁺] = 0,50 mM et pour la Genta : [Genta]₀ = 0,10 mM, I = 100 mA et [Fe²⁺] = 0,10 mM

Selon la figure ci-dessus, nous remarquons que l'évolution de la DCO est presque identique pour les deux molécules : on assiste à une cinétique très rapide au début de l'électrolyse correspondant à l'oxydation par des radicaux [•]OH des produits aromatiques, suivie d'une cinétique très lente correspondant à l'oxydation des produits aliphatiques qui mène ensuite à la minéralisation en (CO₂ + H₂O). Néanmoins, il y a une différence entre la biodégradabilité des deux antibiotiques dans la mesure où la solution de la gentamicine devient biodégradable après 13 min tandis que pour le pyrazinamide n'est biodégradable qu'après 120 min. En effet, ceci est montré par la valeur du rapport DBO₅/DCO qui atteint 0,41 à t = 15 min pour la gentamicine (cf. tableau V.4) et 2,53 à t = 180 min pour le pyrazinamide (cf. tableau V.3).

Par ailleurs, on note qu'à t = 13 min, la gentamicine se dégrade totalement (cf. tableau V.4) en sous-produits aromatiques et aliphatiques identifiés par CL-SM/SM (tableau IV.4 chapitre IV). L'ensemble de ces résultats indique clairement que seule la molécule de la gentamicine n'est pas biodégradable alors que ses sous-produits (y compris les aromatiques) le sont. Alors, la solution peut être traitée efficacement par voie biologique juste après 15 min de traitement EF. Ce qui permettra de réduire presque la totalité (96,4 %) de la charge électrique nécessaire à la minéralisation complète (97%) par processus EF.

Concernant le pyrazinamide, même si il est dégradé complètement après 40 min d'électrolyse, le rapport de biodégradabilité n'a commencé à augmenter qu'après 120 min d'électrolyse. Ceci montre, contrairement à la gentamicine, que les sous-produits aromatiques formés suite à la dégradation de la molécule du pyrazinamide ne sont pas biodégradables et seuls les produits aliphatiques formés par la suite qui le sont. Dans ce cas du pyrazinamide le passage au traitement biologique ne peut se faire qu'après 2 h 30 min de traitement EF, ce qui permettra de réduire plus de la moitié de la charge électrique par rapport au traitement seulement par procédé EF comme nous l'avons montré précédemment (paragraphe V.1.1).

D'où la nécessité d'effectuer cette étude de biodégradabilité pour définir les conditions opératoires optimales pour passer de traitement EF au traitement biologique (Bio) afin de développer et optimiser un procédé hybride (EF-Bio) pour un traitement efficace et à moindre coût.

En conclusion, cette étude met en évidence l'intérêt du couplage des procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) et des procédés biologiques (PEOA-Bio) dans le traitement à moindre coût des eaux contaminées par les résidus de produits persistants tels que les antibiotiques. Le prétraitement par PEOA (ici l'électro-Fenton (EF)) est nécessaire juste pour transformer (dégrader) les produits toxiques bioréfractaires en produits biodégradables qui seront minéralisés ensuite naturellement (en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) par les microorganismes dans un poste de traitement biologique. Le traitement par ce couplage EF-Bio est réalisable avec beaucoup moins d'énergie électrique que si on réalise le traitement seulement par le procédé EF.

Conclusion

Ainsi, Nous avons pu démontrer à travers les essais expérimentaux réalisés dans ce chapitre la performance du procédé électro-Fenton pour le prétraitement de l'eau contenant le pyrazinamide d'une part et la gentamicine d'autre part, étant donné que la biodégradabilité a été améliorée pour les solutions après un certain temps d'électrolyse. En effet, la valeur du rapport DBO_5/DCO dépasse 0,40, valeur à partir de laquelle la solution devient dégradable par les microorganismes.

Le polluant biocompatible produit a ensuite été efficacement traité par un système aérobie (avec utilisation des micro-organismes), éliminant complètement les produits intermédiaires formés lors du traitement électrochimique.

A cet égard, nous avons pu confirmer l'efficacité de ce traitement en deux étapes :

- Le prétraitement EF a permis d'éliminer (par dégradation oxydative par les radicaux $\cdot\text{OH}$) les composés biorécalcitrants,
- La production des intermédiaires biocompatibles requis pour un post traitement biologique par les microorganismes.

Les résultats indiquent que le couplage du procédé électro-Fenton et le procédé biologique est une approche efficace pour le traitement des eaux contaminées par les antibiotiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de dépollution des eaux contaminées par des résidus de produits organiques persistants, comme les produits médicamenteux et les antibiotiques. Il a pour objectif d'étudier une méthode globale combinant la méthode électrochimique d'oxydation avancée (procédé Electro-Fenton (EF)) et les procédés biologiques (Bio) pour le traitement des eaux chargées en antibiotiques. L'étude a été effectuée sur deux antibiotiques : le pyrazinamide (PZA) et la gentamicine (Genta) substances organiques toxiques détectées dans les eaux naturelles et sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont quasiment aucun effet.

Après étude bibliographique de l'ensemble des procédés de traitement envisageable, nous avons choisi d'opter pour le traitement par le procédé électro-Fenton qui semblait le mieux adapté pour ce type de composé. En effet, le procédé EF est basé sur la production in-situ des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, oxydants très forts qui sont capables de dégrader complètement jusqu'à la minéralisation en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ les produits organiques récalcitrants.

Dans le but de développer et optimiser un procédé global de traitement à moindre coût, nous avons examiné la possibilité de combiner le traitement EF à un post traitement biologique en étudiant l'évolution de la biodégradabilité de la solution au cours de son traitement par le procédé EF.

Les essais de traitement en milieu aqueux par le processus EF des deux antibiotiques étudiés ont été réalisés dans les conditions expérimentales optimales connues dans la littérature, à savoir le pH du milieu réactionnel ajusté à 3 environ et le fer ajouté en solution sous forme Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) en tant que meilleur catalyseur.

L'étude de l'effet de la variation de l'intensité du courant appliqué et de la concentration du catalyseur utilisé (ici Fe^{2+}) sur l'efficacité du procédé EF a permis de définir les conditions expérimentales optimales qui mènent à la dégradation totale (minéralisation complète en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) de ces deux antibiotiques. Ainsi, le pyrazinamide pris à une concentration de 0,34 mM se dégrade complètement en produits intermédiaires après 40 min de traitement par EF à $I = 300$ mA en présence d'une quantité de 0,50 mM du catalyseur et le taux d'abattement de la charge organique totale atteint 97 % après 7 heures d'électrolyse, indiquant la minéralisation complète en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. En ce qui concerne la gentamicine pris à une concentration 0,10 mM, nous avons trouvé qu'il se dégrade complètement en métabolites juste après 13 minutes

de traitement et la minéralisation totale (taux d'abattement : 97 % environ) est atteinte après 7 heures d'électrolyse à $I = 100 \text{ mA}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mM}$.

Ces résultats confirment que le procédé électro-Fenton peut constituer une alternative intéressante pour la décontamination des eaux usées polluées par les antibiotiques.

Les intermédiaires réactionnels stables identifiés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM/SM) sont de deux types : les produits aromatiques cycliques et les produits aliphatiques à courtes chaînes carbonées. Les produits aromatiques sont les espèces dominantes de la solution au cours des 2 premières heures de traitement par EF pour le pyrazinamide et au cours des 90 premières minutes pour la gentamicine. Ces molécules aromatiques se dégradent ensuite pour donner lieu à la formation de produits aliphatiques qui sont finalement minéralisés en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Cette étude de dégradation/minéralisation par le procédé EF nous a aussi montré que l'élimination d'une grande fraction (80% environ) de la charge organique totale de la solution est réalisée pendant un temps d'électrolyse court (2 heures pour le pyrazinamide et 1 h 30 min pour la gentamicine) et l'élimination de la fraction restante (20%) a nécessité un temps beaucoup plus lent (5 heures dans le cas du pyrazinamide et 5 heure 30 minutes dans le cas de la gentamicine). Ce phénomène confirme le fait que les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent beaucoup plus rapidement sur les composés aromatiques cycliques que sur les composés aliphatiques à courtes chaînes carbonées tels que les acides carboxyliques, ce qui explique le temps beaucoup plus lent pour minéraliser les produits aliphatiques.

L'ensemble des résultats de l'étude du traitement EF d'une part et de l'identification des intermédiaires réactionnels d'autre part montrent que le mécanisme de dégradation/minéralisation de la molécule d'antibiotique de départ se fait en trois étapes : une première étape qui correspond à la transformation de la molécule récalcitrante de départ en sous-produits aromatiques, la deuxième correspond à la dégradation avec ouverture de cycles de ces sous-produits aromatiques en produits aliphatiques et la troisième mène à la minéralisation de ces aliphatiques en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. La première et la deuxième étape qui correspondent toutes les deux à la dégradation oxydative par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) des molécules aromatiques cycliques sont rapides du fait que ces molécules aromatiques sont facilement attaquées par $\cdot\text{OH}$, alors que la troisième étape correspondant à la dégradation

oxydative des molécules aliphatiques à courtes chaînes carbonées est très lente du fait que ces produits aliphatiques sont difficilement dégradables par $\cdot\text{OH}$.

L'étude de l'évolution de la biodégradabilité au cours de l'électrolyse a montré que :

- Dans le cas du pyrazinamide, au début de traitement EF (de 0 à 140 min) le rapport DBO_5/DCO reste constant et égale à zéro indiquant que la solution est non biodégradable, ce qui montre que la molécule d'antibiotique de départ ainsi que ses sous-produits aromatiques formés par la suite sont bioréfractaires et ne se prêtent pas au traitement biologique. Après un certain temps d'électrolyse (environ 140 minutes), le rapport DBO_5/DCO atteint une valeur supérieure à 0.40, ce qui indique que la solution, qui contient principalement les produits aliphatiques à courtes chaînes carbonées, devient biodégradable.
- Dans le cas de la gentamicine, nous avons trouvé que juste après 13 minutes d'électrolyse, c'est-à-dire juste après la dégradation totale de la molécule de départ en sous-produits aromatiques et aliphatiques la solution devient biodégradable ($\text{DBO}_5/\text{DCO} = 0,41$ à $t = 15$ min). Ce qui indique clairement que seule la molécule de la gentamicine n'est pas biodégradable alors que ses sous-produits (y compris les aromatiques) le sont. Alors, la solution peut être traitée efficacement par voie biologique juste après 15 min de traitement EF.

L'ensemble de ces résultats montre que les prétraitements des eaux contaminées par des résidus des antibiotiques par électro-Fenton peuvent améliorer la biodégradabilité suite à la dégradation des molécules aromatiques réfractaires de départ en molécules biodégradables qui seront facilement dégradés naturellement par les microorganismes dans un processus biologique.

C'est ainsi que le couplage des deux procédés (EF et biologique) mène à une vraie efficacité dans le processus de minéralisation des deux molécules antibiotiques étudiées, car il permettra d'économiser de l'énergie électrique et réaliser par conséquent un traitement à moindre coût. En effet l'augmentation de la biodégradabilité par prétraitement EF confirme la formation des intermédiaires biodégradables.

Les intermédiaires formés après ouverture de cycles aromatiques sont des aliphatiques à courtes chaînes carbonées tels les acides carboxyliques sont difficilement dégradés par les radicaux hydroxyles et par conséquent leur minéralisation par traitement EF nécessite beaucoup d'énergie électrique. En revanche, ces produits aliphatiques sont biodégradables et ils pourraient être facilement minéralisés par un post traitement biologique.

C'est pour cette raison qu'il nous est plausible de recommander vivement de combiner les deux procédés (électrochimique et biologique : EF-Bio) et de les mettre en pratique industriellement à grande échelle (utilisation des réacteurs continus spécifiques) en vue de contrecarrer et d'éliminer les résidus de ces molécules organiques polluantes et de leurs intermédiaires à moindre coût.

En perspective, il serait intéressant d'appliquer ce couplage EF-Bio pour le traitement en amont des eaux usées réelles chargées par les résidus de produits médicamenteux tels les rejets liquides des hôpitaux et des laboratoires de fabrication des médicaments qui sont à l'origine de la contamination de nos eaux naturelles par ces produits très toxiques, ce qui permet d'assurer, in fine, une large protection de la santé de l'Homme et de son Environnement.

References:

- [1] Oturan, M. A., Oturan N., Edelahi M. C., Podvorica F. I., and El Kacemi K., Oxidative Degradation of Herbicide Diuron in Aqueous Medium by Fenton's Reaction Based Advanced Oxidation Processes. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 171: 127–135.
- [2] Von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 2003 37, 1443-1467.
- [3] Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M. A., Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]/ [substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, 45, 622-629.
- [4] Tong, A.Y.C., Braund, R., Warren, D.S., Peake, B.M.,. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals – a review. *Cent. Eur. J. Chem.* 2012, 10, 989– 1027.
- [5] Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Comninellis, C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimical Acta*, 2004, 49, 4487-4496.
- [6] Oturan, M. A, Sirès, I., Oturan, N., Pérocheau, S., Laborde, J. L., Sonoelectro Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 624, 329-332.
- [7] Brillas E., Mur E., Sanchez L. Aniline mineralization by AOP's : anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton process., et al *Appl. At B : Env.*, 1998a, 16, 31-42
- [8] Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4- chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, 1998b, 145, 3, 759-765
- [9] Chou S. S., Huang Y. H., Lee S. N., Treatment of high streng hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Wat. Res.*, 1999, 33, 3, 751-759
- [10] Lin S. H., Chang C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.*, 2000, 34, 17, 4243-4249

- [11] Oturan M.A.. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant : application to herbicide 2,4D.J. Appl. Electrochem., 2000, 30, 475-482
- [12] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M. A.Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. Environ. Chem. Lett., 2003a, 1, 38-44
- [13] Guivarch E., Trevin S., Oturan N., Oturan M, Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. A.Environ. Chem. Lett., 2003b, 1, 165-168
- [14] Edalahi C., Oturan N., Oturan M. A., Padellec Y., Bermond A. and EL Kacemi K., Degradation of diuron by the electro-Fenton process, Environmental Chemistry Letters, 2004, 1 : 233 – 236 .
- [15] Kaichouh G., Oturan N., Oturan M. A., EL Kacemi K. and El Hourch A., Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions ,Environmental Chemistry Letters 2, 2004, 1, 31 - 33 .
- [16] Kaichouh G., Oturan N., Oturan M. A., El Hourch A. and EL Kacemi K., Mineralization of imazapyr and imazaquin in aqueous medium by, Fenton, Photo-Fenton and electro-Fenton process; Environmental Technology, Volume 29, 2008, pages 489-496.
- [17] Oturan M. A., Edalahi M. C., Oturan N., El kacemi K.. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process , Jean-Jacques Aaron Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97, 82–89.
- [18] Mehmet A. Oturan, Oturan N., Edalahi M. C., Podvorica F. I., ElnKacemi K., Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal 171, 2011, 127–135.
- [19] Ebimieowei E. and Ibemologi A., Antibiotics: Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives. International journal of applied microbiology and biotechnology research 2016, 4: 90-101
- [20] www.agrovetsarl.com
- [21] www.microbes-edu.org
- [22] www.rts.ch
- [23] www.universalis.fr

- [24] Phan G., etude structurale du systeme d'efflux membranaire mexxy-oprm implique dans la resistance aux antibiotiques chez pseudomonas aeruginosa, 2008.
- [25] <https://www.universalis.fr>
- [26] www.journaldunet.com
- [27] Magdelaine, C. / notre-planete.info : 03/05/2011
- [28] Evolution de la consommation des antibiotiques au Maroc (2003 – 2012), revue d'épidémiologie et de santé publique, volume 63, supplement 2, Mai 2015
- [29] www.partagedeseaux.info
- [30] www.apten.asso.univ-poitiers.fr
- [31] www.guerir.org
- [32] Kim and Aga Toxicol. Environ. Health. Pt. B. Crit. Rev. Vol. 10 et Baran et a Hazard. Mater. Vol. 196. Modifiés.
- [33] Office Fédéral de l'Environnement OFEV, Confédération Suisse, 2012
- [34] Radjenović J., Petrović M., and Barceló D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water research, 2009, 43(3), 831–841.
- [35] www.lenntech.fr
- [36] Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., and Giger, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the total environment, 2007, 372(2-3), 361–371.
- [37] Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003. CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [38] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17, 1988, 613-759.
- [39] Bossman, S. H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, Jr. L. P., Strawb, M., Worner, M., Braun, A. M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. Journal of Physical Chemistry A, 102 (1998), 5542-5550.

- [40] Dirany A., Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, 2010.
- [41] Vollhardt, K. P. C., Schore, N., Traité de chimie organique, 2e Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [42] Horvath, M., Bilitzky, L., Hüttner, J., Ozone., R. J. H. Clark (editor), Elsevier (1985).
- [43] Hoigné, J., Bader, H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*, 10 (1976), 377-386.
- [44] Duguet, J. P., Anselme, C., Mallevalle, J., New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water. *Water Supply*, 8 (1990), 465-474.
- [45] Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. J., Ross, A. B., Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 14 (1985), 1041-1100
- [46] M. Sh. Yahya, Oturan N., El Kacemi K., El Karbane M., Aravindakumar C. T., Oturan M. A., Oxidative Degradation Study on Antimicrobial Agent Ciprofloxacin by Electro-Fenton Process: Kinetics and Oxidation Products. *Chemosphere*, 2014, 117, 447–454.
- [47] M. Sh. Yahya, El Karbane M., Oturan N., El Kacemi K., Oturan M. A., Mineralization of the Antibiotic Levofloxacin in Aqueous Medium by Electro- Fenton Process: Kinetics and Intermediate Products Analysis. *Environ Technol*, 2016, vol. 37, NO. 10, 1276–1287.
- [48] M. Sh. Yahya, Beqqal N., Guessous A., Arhoutane M. R., El Kacemi K., Degradation and Mineralization of Moxifloxacin Antibiotic in Aqueous Medium by Electro-Fenton Process: Kinetic Assessment and Oxidation Products. *Cogent Chemistry*, 2017, 3, 1290021.
- [49] Oturan M. A., Aaron J. J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pesticide Science*, 55 (1999), 558-562.
- [50] Edelahi, M. C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.
- [51] Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, 22 (1998), 263-268.
- [52] Pignatello, J. J., Sun, Y., Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 8 (1995), 1837-1844.

- [53] Sanz, J., Lombrana, J. J., De Louis, A. M, Ortueta, M., Varona, F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, 1 (2003), 45-50.
- [54] Miller, R.M., Singer, G.M., Rosen, J.D., Bartha, R., Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988), 1724-1730.
- [55] Sauleda, R., Brillas, E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe^{2+} and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001), 135-145.
- [56] Herrman, J. M., Guillard, C., Arguello, M., Aguera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernandez-Alba, A., Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, 54 (1999), 353-367.
- [57] Wang, A., Qu J.H., and Ru J.. Mineralization of an Azo Dye Acid Red 14 by Electro-Fenton's Reagent Using an Activated Carbon Fiber Cathode, *Dyes Pigments*, 2005, 6: 227-233.
- [58] Sirès, I., Garrido, A. J., Rodriguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N., Oturan, M. A., Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007), 382-394.
- [59] Isarain-Chávez, E., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R. M., Garrido J.A., and Brillas E., Mineralization of the Drug β -blocker Atenolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Using an Air-diffusion Cathode for H_2O_2 Electrogeneration Combined with a Carbon-felt Cathode for Fe^{2+} Regeneration, *Application Catalitic B-Environnement*. 2010, 96: 361 – 369.
- [60] E. Rosales, Pazos M., Longo M.A., Sanromán M. A., Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 155 (2009) 62-67.
- [61] Oleksandra G., bio-electro-fenton: optimization of electrochemical advanced oxidation process in the perspective of its combination to a biological process for the removal of pharmaceuticals from wastewater, (2015).
- [62] Umar M., Aziz H. A., Yusoff M. S., Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Manag.*, 30 (2010) 2113-2121. doi: 10.1016/j.wasman.2010.07.003.
- [63] Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299 (2012) 1-15.

- [64] Yangming L., Hong L., Zhemin S., Wenhua W., Development of a trickle bed reactor of electro-Fenton process for wastewater treatment (2013)
- [65] Olvera-Vargas H., Oturan N., Oturan M.A., Brillas E., Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Sep. Purif. Technol.*, 146 (2015) 127-135.
- [66] Santa cruz, vidal.fr
- [67] Usages vétérinaires des antibiotiques, résistance bactérienne et conséquences pour la santé humaine, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
- [68] www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
- [69] Wang A. M., Qu J. H., Ru J., Liu H. J., Ge J.T., Mineralization of an azo dye Acid Red
- [70] Yahya M., Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones. (2016)
- [71] Jacob, R., The integrated antioxidant system. *Nutrition Research*, 15 (1995), 755-766.
- [72] Brillas, E., Calpe, J. C., Casado, J., Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, 34 (2000), 2253-2262.
- [73] Jain A., Aggarwal A. and Kotwal M. A Greener Approach for The Degradation of Dye Methylene Blue by Organic Additive Catalysed Photo – Fenton Process. *J. Chil. Chem. Soc.*, 61, N° 3 (2016) 3043
- [74] Sires, I.; Brillas, E.; Oturan, M.A.; Rodrigo, M.A.; Panizza, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2014); 21: 8336-8367.
- [75] Panizza M, Kapalka A, Comninellis Ch. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *ElectrochimActa.* (2008);53:2289–2295.
- [76] Attama A. A., Nnamani P. O., Agbo A.N., Development of alternative assay technique for cefalexin by charger transfer interaction of the donor: acceptor type with chloranilic acid, *Chin. Pharm. J.* 58 (2006) 11–18.
- [77] A. Wang, Y.Y. Li, J. Ru, The mechanism and application of the electro-Fenton process for azo dye Acid Red 14 degradation using an activated carbon fiber felt cathode, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1463–1470.

- [78] Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poulios I., Mantzavinos D., Advanced oxidation process for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 769–776.
- [79] Núñez P., Hansen H. K., Rodríguez N., Guzmán J., Gutiérrez C., Electrochemical generation of Fenton's reagent to treat spent caustic wastewater, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 2223–2233.
- [80] Rizzo L., Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and waste water treatment, *Water Res.* 45 (2011) 4311–4340.
- [81] Vargas F., Rivas C., Diaz Y., Fuentes A., Photodegradation Pathways and the in Vitro Phototoxicity of Pyrazinamide, a Phototoxic Antitubercular Drug. *J. Photochem. Photobiol., B: Biology*, 2003, 87–94.
- [82] Guevara-Almaraz E., Hinojosa-Reyes L., Caballero-Quintero A., Ruiz-Ruiz E., Hernandez-Ramirez A., Guzman-Mar J. L., Potential of Multisyringe Chromatography for the On-line Monitoring of the Photocatalytic Degradation of Antituberculosis Drugs in Aqueous Solution. *Chemosphere*, 2015, 121, 68-75.
- [83] Ulrich W., Sievers-Engler A., Lämmerhofer M., Preparation of fluorescent labeled gentamicin as biological tracer and its characterization by liquid chromatography and high resolution mass spectrometry. *J Pharm Biomed Anal.*, 121, 2016, 307-315.
- [84] Grahek R., Zupančič-Kralj L., Identification of gentamicin impurities by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, 1037-1043.
- [85] Berdy J., Kadar Pauncz J., Mehesfalvi Vajna Z., Horvath G., Gyimesi J., Koczka I., Metabolites of gentamicin-producing micromonospora species 1. Isolation and identification of metabolites, *the journal of antibiotics*, 1977, VOL. XXX NO. 11.
- [86] European pharmacopoeia 8.0
- [87] Olvera-Vargas H., Cocerva T., Oturan N., Buisson D., Oturan M. A., Bio electro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol, *J Hazard Mater*, 2016, 319, 13–23.
- [88] Sarria V., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C., Recent developments in the coupling of photo assisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catal. Today* 76(2002) 301–315.

[89] Oturan N., Wu J., Zhang H., Sharma V. K., Oturan M. A., Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials, *Appl. Catal. B Environ.*, 140 (2013) 92-97.

[90] Salles N. A., Fourcade F., Geneste F., Floner D., Amrane A., Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 617–623.

[91] Mousset, E., Oturan, N., Van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A. Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement. *Appl. Catal. B Environ.* (2014), 160e161, 666e675.

Résumé

L'objectif principal de l'étude réalisée est la minéralisation de deux antibiotiques (pyrazinamide et gentamicine) dans l'eau afin d'éviter sa pollution des eaux par ces médicaments ainsi que leurs produits intermédiaires qui s'avèrent plus toxiques que les molécules mères. La méthode utilisée pour effectuer cette élimination des antibiotiques de l'eau est le procédé électro-Fenton couplé par la suite avec le procédé biologique.

Ainsi, Ce travail présente une étude sur la dégradation oxydative et la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine en milieu aqueux à pH = 3 et à la température ambiante ($\approx 19\text{ }^{\circ}\text{C}$) par le procédé électro-Fenton. La dégradation / minéralisation est évaluée par la demande chimique en oxygène en analysant l'intensité du courant appliqué et la concentration en catalyseur Fe^{2+} . L'objectif réside donc dans la détermination des valeurs optimales de ces paramètres. Certains produits intermédiaires stables ont été identifiés en utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance et la spectrométrie de masse en tandem pour la chromatographie en phase liquide, qui montrent la formation successive des composés organiques aromatiques / cycliques et des intermédiaires aliphatiques. La deuxième partie de ce travail correspond à l'étude de la biodégradabilité donnant le rapport : DBO5 / DCO lors de la minéralisation du pyrazinamide et de la gentamicine par EF afin d'examiner la possibilité de combiner l'électro-Fenton avec un post-traitement biologique. Ceci pour aboutir à un traitement efficace des eaux contaminées par ces deux sortes d'antibiotiques avec moindre coût.

Mots-clefs : Traitement de l'eau, Antibiotiques, Procédé électro-Fenton, Minéralisation, Biodégradation

Abstract

The main objective of the study carried out during this thesis is the mineralization of two antibiotics (pyrazinamide and gentamicin) in water. This is to avoid pollution of the environment by these drugs and their intermediates which are generally more toxic than the starting molecules. The method used to perform this removal of antibiotics from water is the electro-Fenton process.

Thus, this work presents a study on the oxidative degradation and mineralization of pyrazinamide and gentamicin in aqueous medium at pH = 3 and at room temperature ($\approx 19\text{ }^{\circ}\text{C}$) by the electro-Fenton process. The degradation / mineralization is evaluated by the chemical oxygen demand by analyzing the intensity of the applied current and the concentration of Fe^{2+} catalyst. The objective therefore lies in determining the optimal values of these parameters. Some stable intermediates have been identified using high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry for liquid chromatography, which show the successive formation of aromatic / cyclic organic compounds and aliphatic intermediates. The second part of this work corresponds to the study of the biodegradability giving the ratio: BOD5 / COD during the mineralization of pyrazinamide and gentamicin by EF in order to examine the possibility of combining electro-Fenton with a post biological treatment. This leads to an efficient treatment of water contaminated by these two kinds of antibiotics with lower cost.

Key words : Water treatment, Antibiotics, Electro-Fenton process, Mineralization, Biodegradation